



Suivi de la formation d'un film de type polyphosphazène sur InP dans l'ammoniac liquide (- 55°C) : Couplage électrochimie / XPS

Christian Njel

► To cite this version:

Christian Njel. Suivi de la formation d'un film de type polyphosphazène sur InP dans l'ammoniac liquide (- 55°C) : Couplage électrochimie / XPS. Matériaux. Université de Versailles-Saint Quentin en Yvelines, 2015. Français. NNT : 2015VERS006V . tel-01241154

HAL Id: tel-01241154

<https://theses.hal.science/tel-01241154>

Submitted on 10 Dec 2015

HAL is a multi-disciplinary open access archive for the deposit and dissemination of scientific research documents, whether they are published or not. The documents may come from teaching and research institutions in France or abroad, or from public or private research centers.

L'archive ouverte pluridisciplinaire **HAL**, est destinée au dépôt et à la diffusion de documents scientifiques de niveau recherche, publiés ou non, émanant des établissements d'enseignement et de recherche français ou étrangers, des laboratoires publics ou privés.

THESE DE DOCTORAT

Présentée par

Christian NJEL

Le 10 Février 2015

Pour obtenir le grade de

**DOCTEUR DE L'UNIVERSITE DE
VERSAILLES-SAINT-QUENTIN-EN-YVELINES**

Spécialité: Electrochimie aux interfaces

**Suivi de la formation d'un film de type polyphosphazène
sur InP dans l'ammoniac liquide (- 55°C) :
Couplage électrochimie / XPS.**

D. GONBEAU
D. LINCOT
N. STEUNOU
S. PEULON
J. L. PELOUARD
A. ETCHEBERRY
A. M. GONÇALVES

Rapporteur
Rapporteur
Présidente
Examineur
Examineur
Examineur
Directrice de thèse

THESE DE DOCTORAT

Présentée par

Christian NJEL

Le 10 Février 2015

Pour obtenir le grade de

**DOCTEUR DE L'UNIVERSITE DE
VERSAILLES-SAINT-QUENTIN-EN-YVELINES**

Spécialité: Electrochimie aux interfaces

**Suivi de la formation d'un film de type polyphosphazène
sur InP dans l'ammoniac liquide (-55°C) :
Couplage électrochimie / XPS.**

D. GONBEAU
D. LINCOT
N. STEUNOU
S. PEULON
J. L. PELOUARD
A. ETCHEBERRY
A. M. GONÇALVES

Rapporteur
Rapporteur
Présidente
Examineur
Examineur
Examineur
Directrice de thèse

REMERCIEMENTS

J'ai eu l'opportunité d'effectuer mes travaux de thèse au sein de l'équipe EPI de l'Institut Lavoisier de Versailles. Durant les trois ans et demi passés dans ce laboratoire, j'ai fait la connaissance de nombreuses personnes qui ont participé de près ou de loin à la réussite de ma thèse. Je n'ai pas souvent eu l'occasion de pouvoir les remercier de vive voix. La page de remerciements semble être l'endroit rêvé pour le faire enfin.

Tout d'abord, je tiens à remercier ma directrice de thèse Anne-Marie Gonçalves pour m'avoir choisi parmi de nombreux candidats et m'avoir super bien accueilli au sein de son équipe. Je la remercie pour sa disponibilité, son encadrement durant ces années de thèse, sa bonne humeur légendaire et son dynamisme lors des différentes séances expérimentales effectuées à ses côtés. Ces derniers sont autant de paramètres qui ont permis la réussite de ce projet. Je suis également très reconnaissant de nos nombreux échanges scientifiques qui m'ont permis d'établir les réactions électrochimiques présentes dans ce travail de thèse. Merci pour vos conseils qui m'ont permis de mieux appréhender le métier de chercheur.

J'adresse des sincères remerciements à Arnaud Etcheberry qui en tant que directeur de l'institut et chef d'équipe à l'époque de mon arrivée, m'a accueilli dans son groupe. Je suis également très reconnaissant pour son implication majeure dans mon projet de thèse. En effet, ses remarques pertinentes, ses conseils, sa longue expérience dans le domaine de l'électrochimie des semiconducteurs et sa disponibilité m'ont permis de mieux comprendre les mécanismes mis en évidence durant ces trois ans et demi de thèse.

Je remercie Mme. Danielle Gonbeau, directrice de recherches émérite à l'IPREM, et M. Daniel Lincot, directeur de recherche à l'IRDEP, d'avoir accepté de rapporter ces travaux de thèse. Je tiens également à remercier Mme. Sophie Peulon, chargée de recherches au LAMBE, Jean-Luc Pelouard, directeur de recherches au LPN, et Mme Nathalie Steunou, professeure à l'université de Versailles St-Quentin-en Yvelines, d'avoir accepté de juger mon travail.

Comme je l'ai dit au début de cette page, la réussite de mon travail est due aux nombreuses rencontres que j'ai faites durant les années passées au sein du laboratoire. Je commence par le meilleur « Damien Aureau » : mon cher Damien je te décerne un prix spécial de remerciements. En effet, ton rôle dans la réussite de ce travail est important, tant sur le plan scientifique que « personnel », ton énergie, ton optimisme et les nombreux

afterworks m'ont permis de tenir le coup même pendant les moments difficiles. Tout ceci pour te dire qu'en plus d'avoir été un collègue formidable, tu es devenu un ami qui m'est cher. Un spécial merci à Jackie qui s'est toujours rendu disponible pour passer mes échantillons (aux nombres « incalculable ») en XPS, et dont les échanges sur le basket m'ont permis d'apprécier davantage ce sport. Un merci particulier à Charles qui m'a appris les rudiments de l'électrochimie dans l'ammoniac, et dont les conseils m'ont permis d'améliorer mes conditions expérimentales.

Un grand merci à mes co-bureaux, Tommy dit « le chevelu » et Pierrick dit le chasseur de marmottes qui m'ont toujours soutenu et encouragé durant la partie non moins facile de la rédaction. Je n'oublierai pas nos échanges tant scientifiques que culturels, nos nombreux afterworks et plus..., ou encore nos parties de KK, COC, BB et SB. Je tiens également à vous remercier miss Charrier dit « gaga » ma première co-bureau fan de siestes, de chansons de Claude François, et dont la grande culture des « maladies rares » ont été autant de sujets de discussion et de fous rires réguliers. Merci à vous trois pour ces bons moments. Je remercie également Dimitri dit « le trash » pour son écoute, ses conseils, sa disponibilité et pour les échanges scientifiques, qui n'ont rien à envier à ses exploits footballistiques (meilleur buteur du tournoi de jeudi). Je remercie également Isabelle et Nathalie dont la bonne humeur, les conseils, et les échanges tant scientifiques que vestimentaires m'ont permis de réussir ce travail de thèse en restant toujours « classe ». Je tiens à remercier Anne pour ces nombreuses pauses (moment où je n'étais pas très productif), je n'oublierai jamais ta « cohérence » légendaire, et les petits tacles sur ma personne que tu as toujours su glisser au cours de nos nombreuses discussions. J'adresse également un grand merci aux trois « Zumba girls » Hanane, Muriel et Élise (la première pour notre belle relation fraternelle (tu resteras toujours ma « rhouti »), la seconde pour sa bonne humeur, sa disponibilité et pour ses conseils de danse, la troisième pour sa disponibilité, sa bonne humeur, et pour ses excellents cannelés). Je remercie également les autres membres de l'équipe, Chiara, Giovanni, Idriss, Marine et Quentin pour leur bonne humeur, dommage que ces derniers soient arrivés vers la fin de la thèse. Une petite pensée pour mes petits stagiaires Rémi, Amélie et Nadia qui ont grandement contribué à la réussite de ce projet.

Mon séjour à l'ILV a également été marqué par des personnes ne faisant pas partie du groupe EPI, notamment les thésards en orga. J'ai une pensée particulière pour mon alter ego Alex, devrais-je dire Dr Requet, qui au cours des trois ans à côtoyer ce dernier, j'ai pu approfondir ma culture grammaticale. Sa verve légendaire m'a toujours amusée. Je le remercie surtout pour les nombreux encouragements et conseils durant les moments de baisse

de régime, il a toujours su trouver les mots justes pour me faire progresser et relativiser vis-à-vis de mes résultats. Son amitié à mon égard m'a permis de traverser sereinement certains moments de turbulence que j'ai rencontrés durant ces trois ans et demi. J'adresse également un spécial thanks à Hamza qui m'a aidé pour la mise en forme de ce manuscrit, j'ai surtout beaucoup apprécié nos nombreux débats. J'ai également une petite pensée pour Cyril, dont l'humour « border line » m'a toujours impressionné et surtout fait rire, son self-control légendaire a été une très grande source d'inspiration pour moi. Un petit mot pour les thésards Olivier, Vincent, Maxime, Guillaume, William, Imane, Nancy, et Loïc qui ont rendu ces années si particulières, notamment par les nombreux fous rires, et discussions que j'ai pu partager avec eux tant sur le lieu du travail qu'à l'extérieur, merci à vous tous pour ces trois ans et demi de pur bonheur à vos côtés. J'ai failli oublier Sébastien, mon roux préféré (le seul que je connaisse), qui en plus de ces réelles compétences en foot a été un formidable partenaire de discussions diverses. Un grand merci à l'équipe administrative (Julie, Sandra, Catherine, Narymen et Marie-France) pour leur aide au cours de mes diverses démarches administratives. Je remercie également tous les autres membres de l'ILV, dont la bonne humeur et la gentillesse m'ont permis de ne pas voir passer les années passées dans ce laboratoire. Je n'oublie également pas mes amis de toujours Angelo, Thomas, Léo, Chris, Fayçal, Sarah..., qui ont toujours su trouver les mots pour m'encourager à persévérer dans mon travail.

Pour finir, ce travail n'aurait pas pu être mené à bien sans le soutien incontournable de ma famille. Leur patience, leur présence et leur conseil ont été autant de socles nécessaires à mon épanouissement tant personnel que professionnel.

Sommaire

INTRODUCTION GENERALE	13
CHAPITRE 1 : REPERES BIBLIOGRAPHIQUES	23
I. INP ET SES PROCÉDÉS DE PASSIVATIONS.	26
1) <i>Structure cristalline.</i>	26
2) <i>Intérêt de InP dans des dispositifs optoélectroniques et microélectroniques.</i>	29
3) <i>Procédés de passivation.</i>	30
a) Sulfuration de InP.....	31
a.1) Sulfuration par voie chimique.	31
a.2) Sulfuration thermique.	32
a.3) Sulfuration par plasma.	32
b) Oxydation de InP.	33
b.1) Oxydation par voie thermique.....	33
b.2) Oxydation par UV/Ozone.....	34
b.3) Oxydation par voie chimique.....	34
b.4) Oxydation par plasma.....	35
b.5) Oxydation par voie électrochimique.	35
c) Nitruration de InP.....	37
c.1) Nitruration par faisceau d'ions azote.	38
c.2) Nitruration par plasma.	39
c.3) Nitruration favorisée par un dépôt de métaux alcalins.	39
c.4) Nitruration par voie électrochimique : travaux antérieurs du groupe EPI.	40
II. AMMONIAC LIQUIDE : PROPRIÉTÉS ET INTÉRÊTS.	41
1) <i>Historique et propriétés physico-chimiques de l'ammoniac.</i>	41
2) <i>Comparaison milieu aqueux et ammoniac liquide.</i>	42
3) <i>Intérêt de l'utilisation de l'ammoniac liquide en électrochimie.</i>	44
III. ETUDE DE LA JONCTION INP / NH ₃ LIQ.	45
1) <i>Diagramme énergétique.</i>	46
a) Régime d'appauvrissement (ou de déplétion).	47
b) Régime de bandes plates.	48
c) Régime d'accumulation.	50
d) Régime d'inversion.	50
2) <i>Décomposition de InP dans l'ammoniac liquide (NH₃ liq).</i>	52
a) Décomposition cathodique.	54
b) Décomposition anodique.	55
3) <i>Interaction acide-base entre InP et NH₃ liquide.</i>	57
a) Détermination du potentiel de bandes plates avec les mesures d'impédances.	58
b) Influence du pH de l'ammoniac liquide (NH ₃ liq) sur le potentiel de bandes plates.	59
CHAPITRE 2 : METHODOLOGIE DE CROISSANCE DU FILM DE PHOSPHAZENE PAR VOIE ELECTROCHIMIQUE SUR INP.....	66
I. ETUDE DE LA FORMATION DU FILM PAR VOLTAMMÉTRIE CYCLIQUE SOUS ÉCLAIREMENT.	71
1) <i>Etude par voltammétrie cyclique de la réponse en courant anodique d'une électrode de InP-n fortement dopé (10¹⁸ atomes/cm³) : influence du milieu.</i>	71
a) Réponse en courant anodique à l'obscurité et caractérisation in situ de l'électrode.	72
b) Réponse en courant anodique sous éclairnement des électrodes « 10 ¹⁸ » et caractérisation in situ après anodisation : Influence du milieu.....	75

b.1)	Réponse en courant anodique des « 10^{18} » sous éclairnement : Influence du milieu.....	75
b.2)	Mesures de capacité interfaciale ($C^{-2} = f(E)$) et évolution du potentiel de repos ($E_{ocp} = f(t)$) après traitement anodique.....	79
2)	<i>Influence du taux de dopage sur la réponse électrochimique.</i>	83
a)	Réponse en courant anodique à l'obscurité.....	83
b)	Influence de l'éclairnement sur la réponse en courant anodique.....	85
b.1)	Réponse électrochimique d'un « 10^{15} » sous éclairnement : Influence de l'électrolyte.	85
b.2)	Evolution du photocourant en fonction du potentiel imposé ($E > 1V/SRE$).	88
c)	Mesures d'impédances et évolution du potentiel de repos après traitement anodique.....	92
3)	<i>Position et évolution de l'intensité de pic en courant anodique en fonction de la vitesse de balayage.</i> 94	
4)	<i>Signature chimique du film : analyses XPS.</i>	96
a)	Signature chimique d'une surface de InP après traitement anodique.....	97
a.1)	Signature chimique de l'électrode de InP après la vague anodique.....	97
a.2)	Evolution de la signature chimique du film à différents points de la vague anodique.....	101
b)	Influence du taux de dopage.....	105
II	ETUDE DE LA FORMATION DU FILM PAR CHRONOAMPÉROMÉTRIE (E CONSTANT).....	107
1)	<i>Description du mode chronoampérométrie.</i>	107
a)	Réduction des protons sur InP.	107
b)	Influence du potentiel imposé sur l'évolution du courant anodique.	110
2)	<i>Mise en évidence du phénomène de passivation.</i>	113
3)	<i>Influence du potentiel imposé sur la composition chimique du film.</i>	117
III	ETUDE DE LA FORMATION DU FILM PAR CHRONOPOTENTIOMÉTRIE (J CONSTANT).	120
1)	<i>Description de la courbe chronopotentiométrie.</i>	120
a)	Historique des travaux antérieurs de l'équipe.	120
b)	Influence de la densité de courant imposé : J très faible ($J < 1\mu A/cm^2$).	122
2)	<i>Signature chimique du film après le traitement galvanostatique : analyses XPS.</i>	126
a)	Suivi XPS de la signature chimique du film à différents points de la courbe potentiométrique.	126
c)	Influence de la charge.	129
d)	Stabilité de la surface de InP après traitement anodique par chronopotentiométrie.	131
IV.	BILAN.	133

CHAPITRE 3: ANALYSES XPS DU FILM OBTENU PAR ELECTROCHIMIE: « DU FILM AU MECANISME »..... 140

I.	COMPOSITION CHIMIQUE DES ÉCHANTILLONS DE INP AVANT ET APRÈS TRAITEMENT ANODIQUE DANS NH_3 LIQ.	145
1)	<i>Analyse de la surface de InP avant traitement anodique.</i>	145
a)	Analyse des spectres constituants le matériau de référence : Phosphore et Indium.	145
b)	Effet du type de dopage.....	147
2)	<i>Analyse chimique de la surface de InP après traitement anodique dans NH_3 liq.</i>	149
a)	Signature chimique du film.	149
b)	Effet du type de dopage.....	156
c)	Etude de la stabilité à l'air des électrodes de InP traités dans NH_3 liq.	160
II.	REPRODUCTIBILITÉ EXPÉRIMENTALE.	164
III	CHARGE MINIMUM NÉCESSAIRE À LA FORMATION DU FILM.	168
1)	<i>Détermination de la charge minimum nécessaire à la formation d'un film couvrant : étude du mode galvanostatique.</i>	169
2)	<i>Corrélation entre la charge minimum expérimentale et la charge théorique.</i>	174
3)	<i>Évolution des niveaux de cœur XPS des surfaces de InP nitrurées pour des charges supérieures à la charge minimum.</i>	176

CHAPITRE 4: ETUDE DU COMPORTEMENT ELECTROCHIMIQUE DE L'INTERFACE INP/FILM/ NH_3 LIQ : MESURES DE CAPACITE..... 184

I	MODIFICATIONS DES RÉPONSES CAPACITIVES DE L'INTERFACE MODIFIÉE.....	187
1)	<i>Réponses capacitives d'une électrode de InP non traitée.</i>	187
2)	<i>Suivi du phénomène de passivation par les mesures de capacité interfaciale.</i>	198
a)	Corrélation entre le phénomène de passivation et les mesures de capacité interfaciale : influence du taux de dopage.	198
b)	Influence du pH sur les mesures de capacité interfaciale avant et après traitement anodique.	210
II.	TRAITEMENT ANODIQUE SUR INP-N: COUPLAGE DES MESURES DE CAPACITÉ INTERFACIALE AVEC LES ANALYSES CHIMIQUE DE SURFACE (XPS).	213
1)	<i>Suivi du phénomène de passivation par des mesures de capacité : Influence de la charge imposée.</i>	213
a)	InP-n « 10^{18} ».....	213
b)	InP-n « 10^{15} ».....	218
2)	<i>Couplage des mesures capacitives avec les analyses XPS.</i>	222
a)	InP-n « 10^{18} ».....	223
b)	InP-n « 10^{15} ».....	226
III.	COMPOTEMENT ÉLECTROCHIMIQUE DE L'ÉLECTRODE TRAITÉE.....	227
1)	<i>Etude de la réponse électrochimique de InP traité / H₂SO₄ (0,5M).</i>	228
a)	Dans l'obscurité : voltammétrie cyclique.	228
b)	Mesures de capacité.	229
2)	<i>Influence du photocourant sur la stabilité du film : spectrométrie optique de photons générés par un plasma à couplage inductif (ICP-OES).</i>	232
	CONCLUSIONS & PERSPECTIVES.	242
	ANNEXES	255
	RESUME	263

Introduction Générale

Introduction Générale

L'industrie des semiconducteurs (SC) a connu ces dernières années une nouvelle révolution avec le développement de dispositif à base de semiconducteurs de type III-V (InP, GaAs, InSb, GaP, InAs...). Ces composés formés à partir d'éléments de la colonne III et de la colonne V du tableau périodique ont permis l'apparition de nouveaux dispositifs électroniques tels que les transistors Radio Fréquence RF (composant de base des téléphones portables), les diodes électroluminescentes pour les afficheurs, les diodes lasers présents dans les lecteurs de DVD.

L'intérêt porté sur ces semiconducteurs provient de leurs propriétés particulièrement intéressantes:

- Une mobilité des électrons supérieure à celle du silicium (InP : $4600\text{cm}^2/\text{V.s}$, Si : $1200\text{cm}^2/\text{V.s}$).
- Conductivité thermique élevée (InP : $0,7\text{W} / \text{cm/K}$, Si : $0,15\text{W/cm/K}$).
- Haut point de fusion T_f (InP : $T_f = 1062^\circ\text{C}$, Si : $T_f = 1400^\circ\text{C}$).

La possibilité de réaliser des alliages, par substitution et/ou intégration partielle d'un élément d'une des deux colonnes, permet l'obtention de composés ternaires du type $\text{Al}_x\text{Ga}_{1-x}\text{N}$, $\text{In}_x\text{Ga}_{1-x}\text{N}$ ou quaternaire comme $\text{Ga}_x\text{In}_{1-x}\text{As}_y\text{P}_{1-y}$, donnant des propriétés ajustables suivant les applications désirées. Ces différents paramètres expliquent le développement de la fabrication de composants électroniques ou optoélectronique à base de ces matériaux, faisant de InP un élément de base dans des dispositifs microélectroniques et/ou optoélectroniques avenir.

Le contrôle de la chimie de surface et/ou d'interface est l'une des étapes clés dans la maîtrise des nano technologies électriques et photoniques destinées aux composants industriels à fortes valeurs ajoutées. Ce constat est généralement observé pour les III-V où il est encore difficile d'atteindre les performances exceptionnelles prédites par la physique. Aussi, la technologie « III-V MOS » a été choisie pour être une technologie d'avenir succédant à celle de CMOS silicium. Cependant, la difficulté majeure réside dans la chimie de surface et d'interface qui reste encore peu contrôlée. Jusqu'à présent, l'ingénierie de surface des III-V n'est pas parvenue à réunir toutes les qualités requises pour atteindre les performances

espérées. Ainsi, pour InP comme pour ses composés analogues, les traitements à sec ou humide restent encore à explorer. Les procédés de passivation des semiconducteurs III-V permettent de nombreuses applications dans le domaine de la microélectronique et des dispositifs optoélectroniques. La formation de défauts de surface plus ou moins profonds et la présence de pièges dans la couche diélectrique sont souvent constatées en utilisant des approches traditionnelles. Par exemple, le procédé de passivation par plasma est connu pour induire des défauts de stœchiométrie dans la matrice de InP.

Il existe plusieurs méthodes de passivation axées sur divers procédés de traitement de surface par voie physique ou chimique. Dans le cadre de ce travail de thèse, nous nous intéressons à l'étude de la passivation de la surface de InP par nitruration de cette dernière. La nitruration des surfaces de InP présente plusieurs intérêts tel que la fabrication d'un isolant à sa surface, étape indispensable pour son intégration dans des structures MIS (Metal-Insulator-Semiconductor) ou des transistors à effet de champ (FET) [1,2]. La désoxydation de InP puis sa passivation sont des étapes déterminantes pour la réalisation de composants hautes performances à base de InP [3]. Dans la littérature sont décrites plusieurs méthodes de nitruration de la surface de InP telles que l'utilisation d'un bombardement d'ions azote (N_2^+) [3–5], l'exposition à un plasma N_2 [6–9], par dépôt de métaux alcalins [10–12] et par voie électrochimique [13–15,2].

Ce travail de thèse est centré sur l'étude du procédé de nitruration par mode électrochimique sur InP. Ce travail est original puisqu'il implique la formation d'un film passivant par traitement anodique à pression atmosphérique, dans un solvant non-aqueux, l'ammoniac liquide à basse température (-55°C). En effet, les conditions expérimentales dans lesquelles s'effectue notre étude sont différentes des techniques (bombardement d'ions azote ou encore plasma N_2) généralement utilisées qui nécessitent de travailler à des températures supérieures à 200°C et à faible pression.

La majeure partie des études électrochimiques des III-V a été faite en milieux aqueux. L'oxydation de ces derniers dans une solution aqueuse acide entraîne la dissolution du matériau [16], favorisant ainsi l'obtention d'une surface ayant un minimum de défauts. L'anodisation des semiconducteurs dans une solution alcaline ($\text{pH} = 9$) peut par exemple, dans le cas de InP, conduire à la formation d'un oxyde de type InPO_4 à la surface du matériau. Ces films sont passivants et leur morphologie peut être contrôlée par électrochimie. On peut obtenir soit des films complètement couvrants, soit des îlots d'oxyde en fonction de l'intensité imposée à l'interface [17–19]. Ces nouvelles interfaces sont intéressantes dans la préparation de structures MOS(Metal-Oxide-Semiconductor) [18–23]. Il n'existe en revanche que peu de

travaux sur le comportement électrochimique des III-V dans l'ammoniac liquide ($\text{NH}_3 \text{ liq}$). Les quelques articles présents dans la littérature proviennent pour la plupart d'études effectuées au sein de l'équipe EPI de l'Institut Lavoisier de Versailles (ILV) [24–28].

Les réactions anodiques effectuées dans l'ammoniac liquide (qualité « électronique ») excluent la formation d'oxyde à la surface du semiconducteur. Les premières études portant sur le comportement anodique des semiconducteurs III-V (InP, GaAs) dans l'ammoniac liquide ont été effectuées durant la thèse d'Oliver Seitz (2004) [29]. L'étude, des premières réponses électrochimiques de GaAs et de InP dans l'ammoniac liquide (-55°C) par voltammétrie cyclique a révélé une réponse électrochimique différente de celle généralement observée en milieu aqueux [13]. C'est en effet, la 1^{ère} fois qu'un phénomène de passivation électrochimique original est mis en évidence sur InP et GaAs [13,29,30]. Ce dernier est réversible sur GaAs alors qu'il est irréversible sur InP. En effet sur l'arseniure de gallium GaAs, la vague anodique de passivation est annihilée par la présence d'une vague cathodique. La réversibilité de cette passivation sur GaAs est au cœur de la thèse de O.Seitz. Toutefois, le phénomène de passivation présent sur ces deux III-V reste à définir. Soustraire un échantillon de $\text{NH}_3 \text{ liq}$ à -55°C et le conduire à température ambiante en évitant les chocs thermiques est l'un des défis de ce travail de recherche. La mise au point d'un protocole de retrait des échantillons et de rinçage rend possible l'exploration de la chimie de surface des électrodes modifiées. Cependant, sur GaAs, aucune modification de la chimie de surface n'est observée. Par contre sur InP, les premières analyses de chimie de surface réalisées par spectroscopie de photoélectrons X (XPS) suggèrent l'existence d'un film nitruré à base de liaison « P-N » en surface. Des espèces de type phospham de formule $\text{N}\equiv\text{P}=\text{NH}$ où le phosphore est au degré d'oxydation +V ou bien l'imidophosphamide, $\text{HN}=\text{P}-\text{NH}_2$, où le phosphore est au degré d'oxydation +III étaient supposées constitutives de ce film [28].

La présence d'azote à la surface du phosphure d'indium (InP) après traitement confirme le procédé de nitruration, prouvant ainsi le rôle majeur du solvant (unique source d'azote) dans la formation du film. Un phénomène de dissolution du matériau entraînant la formation de pores est néanmoins observé pour des polarisations supérieures à $+2\text{V/SRE}$ (silver reference electrode) [31,32]. Ce résultat a donné lieu au sein de la même équipe à la thèse de Alexandra Eb soutenue en 2009 [31]. Essentiellement axé sur l'étude du phénomène de porosification anodique du phosphure d'indium dans l'ammoniac liquide, cette étude n'est rendue possible que grâce à la pénétration du solvant à travers le film [32,33]. Les résultats sont remarquables : des structures poreuses inédites sont observées, les *Tortuous Lines Oriented Pores* [31,32,34], probablement initiées par la présence du film en surface. De

manière surprenante, le fond des structures poreuses contient aussi le film nitruré. D'autre part, au cours de la croissance de ces structures poreuses, le film semble s'épaissir, ce qui montre qu'il peut s'agir d'un polymère. La source de phosphore provient de la matrice de InP et celle de l'azote est l'ammoniac. Ce travail de thèse a mis en évidence que ce film mince est un polymère de type polyphosphazène $(\text{HN}=\text{P}-\text{NH}_2)_n$. La stabilité chimique en milieu alcalin (KOH (1M) et (4M)) et acide (HCl (0,1M)) de l'interface InP / film / H_2O a été mise en évidence durant la thèse de Oula El Ali. La stabilité électrochimique de cette interface vis-à-vis de la décomposition cathodique du phosphore d'indium a été aussi démontrée [35].

L'incroyable stabilité de cette électrode traitée (InP / film) offre une multitude d'opportunités d'études sur le comportement des III-V. Le groupe a ainsi réussi la première fonctionnalisation des III-V en complexant des ions Pt^{2+} sur une électrode InP traitée sans apparition d'oxydation de surface [15]. Pour pouvoir étendre la formation de ce film et le généraliser à d'autres matériaux, une meilleure compréhension du mécanisme de nitruration de InP par voie électrochimique devient nécessaire. C'est dans ce cadre qu'interviennent mes travaux de thèse.

Ces travaux de recherche se divisent en quatre chapitres faisant appel à des concepts fondamentaux variés. Chaque chapitre apporte des informations cruciales et complémentaires pour la compréhension du procédé de nitruration par voie électrochimique du film de phosphazène sur InP.

Le premier chapitre est axé sur une présentation des propriétés physiques et des divers procédés de passivation du phosphore d'indium. Une description des propriétés de l'ammoniac et des avantages qu'offre ce solvant est également faite. La description de la jonction InP / NH_3 *liq* est détaillée.

Le deuxième chapitre de ce manuscrit est axé sur l'étude méthodologique de la croissance du film de phosphazène par voie électrochimique. Plusieurs techniques sont exploitées : la voltammétrie cyclique, le mode galvanostatique à faible densité de courant ($J < 1 \mu\text{A}/\text{cm}^2$) et le mode potentiostatique (chronoampérométrie). Nous allons ici étudier l'influence de la méthode électrochimique utilisée sur la formation du film sur InP-n. L'objectif étant de pouvoir déterminer la charge anodique minimale nécessaire pour l'obtention d'un film couvrant. Les différentes techniques électrochimiques apportent des informations déterminantes quant au processus de transfert de charge. L'évolution de l'intensité de pic de la vague anodique en fonction de la vitesse de balayage et de la densité de courant (mode potentiostatique) sont essentielles pour la compréhension des phénomènes de

transfert de charges à l'interface InP / NH₃ *liq*. L'ensemble de ces réponses électrochimiques va nous permettre de proposer un mécanisme de formation du film.

Le troisième chapitre est axé sur l'analyse XPS du film obtenu après un traitement anodique. Dans ce chapitre, l'objectif poursuivi est de regarder dans le détail les modifications engendrées par électrochimie sur les spectres haute résolution des atomes concernées par le réarrangement de surface. Ces analyses doivent permettre de mieux comprendre le mécanisme de formation du film et sa reproductibilité. L'étude de l'évolution des spectres après vieillissement à l'air va pouvoir être une sonde chimique du caractère protecteur du film. La stabilité électrochimique du film dans NH₃ *liq* sera également étudiée dans ce chapitre. Enfin, le couplage des mesures électrochimiques avec les analyses XPS mettra en évidence pour la première fois le nombre de trous impliqués dans la réaction de formation du film sur InP.

Le dernier chapitre porte sur l'étude du comportement électrochimique de l'interface InP / film / NH₃ *liq*. La caractérisation *in situ* de l'électrode modifiée est effectuée grâce à des mesures de capacités interfaciales ($C = f(E)$). La comparaison des capacités interfaciales avant et après le traitement anodique, nous permettra de mieux comprendre l'impact du film sur la distribution de charges à l'interface. Les mesures de variation de photopotential avant et après anodisation donneront les premiers éléments d'information sur l'influence du film sur les niveaux de bandes de InP. Les mesures de capacité effectuées en milieu aqueux sont nécessaires pour l'étude de l'impact du milieu sur les propriétés électriques du système (InP+film). Cette étude est primordiale pour la validation et l'extension de ce procédé de nitruration.

Nous finirons la rédaction de ce manuscrit par une conclusion générale en proposant des perspectives de valorisation de ce travail. Un des objectifs clé qui sera présenté visera l'industrialisation de ce procédé de nitruration.

Références :

- [1] Hirota, Y. *J. Appl. Phys.* **1982**, 53, 5037.
- [2] Gonçalves, a.-M.; Njel, C.; Mathieu, C.; Aureau, D.; Etcheberry, a. *Thin Solid Films* **2013**, 538, 21–24.
- [3] Hecht, J.-D.; Frost, F.; Sidorenko, A.; Hirsch, D.; Neumann, H.; Schindler, A.; Krasnikow, S.; Zhang, L.; Chassé, T. *Solid. State. Electron.* **2003**, 47, 413–418.
- [4] Pan, J. S.; Wee, a T. S.; Huan, C. H. a; Tan, H. S.; Tan, K. L. *J. Phys. D. Appl. Phys.* **1996**, 29, 2997–3002.
- [5] Suzuki, Y.; Kumano, H.; Tomota, W.; Sanada, N.; Fukuda, Y. *Appl. Surf. Sci.* **2000**, 162-163, 172–177.
- [6] Kamimura, K.; Takase, Y.; Onuma, Y.; Kunioka, A. *Appl. Surf. Sci.* **1989**, 41-42, 443–446.
- [7] Petit, M.; Ould-Metidji, Y.; Robert, C.; Bideux, L.; Gruzza, B.; Matolin, V. *Appl. Surf. Sci.* **2003**, 212-213, 601–606.
- [8] Ould-Metidji, Y.; Bideux, L.; Matolin, V.; Gruzza, B.; Robert, C. *Vacuum* **2001**, 63, 229–232.
- [9] Petit, M.; Baca, D.; Arabasz, S.; Bideux, L.; Tsud, N.; Fabik, S.; Gruzza, B.; Chab, V.; Matolin, V.; Prince, K. C. *Surf. Sci.* **2005**, 583, 205–212.
- [10] Soukiassian, P.; Starnberg, H. I.; Kendelewicz, T. *Appl. Surf. Sci.* **1992**, 56-58, 772–776.
- [11] Soukiassian, P.; Starnberg, H. I.; Kendelewicz, T. *Appl. Surf. Sci.* **1989**, 41-42, 395–401.
- [12] Starnberg, H. I.; Soukiassian, P.; Kendelewicz, T. *Surf. Sci.* **1992**, 269-270, 915–919.
- [13] Gonçalves, a.-M.; Seitz, O.; Mathieu, C.; Herlem, M.; Etcheberry, A. *Electrochem. commun.* **2008**, 10, 225–228.
- [14] Gonçalves, A.-M.; Simon, N.; Mathieu, C.; Etcheberry, A. *Comptes Rendus Chim.* **2008**, 11, 1037–1042.
- [15] Gonçalves, A.-M.; Mézailles, N.; Mathieu, C.; Le Floch, P.; Etcheberry, A. *Chem. Mater.* **2010**, 22, 3114–3120.
- [16] Preusser, S.; Herlem, M.; Etcheberry, A.; Jaume, J. *Electrochim. Acta* **1992**, 37, 289–295.

- [17] thèse de doctorat de Ngoc-Chang QUACH-VU “Croissance et Caractérisation D’Oxydes Minces Photogénérés Electrochimiquement sur n-InP,” Université de Versailles Saint-Quentin-En-Yvelines, 2005.
- [18] Simon, N.; Quach, N. C.; Gonçalves, a. M.; Etcheberry, A. *J. Electrochem. Soc.* **2007**, *154*, H340.
- [19] Simon, N.; Gerard, I.; Mathieu, C.; Etcheberry, A. *Electrochim. Acta* **2002**, *47*, 2625–2631.
- [20] Salvi, M.; Favennec, P. N.; L’Haridon, H.; Pelous, G. P. *Thin Solid Films* **1982**, *87*, 13–16.
- [21] Ishii, H.; Hasegawa, H.; Ishii, A.; Ohno, H. *Appl. Surf. Sci.* **1989**, *41-42*, 390–394.
- [22] Robach, Y.; Gagnaire, A.; Joseph, J.; Bergignat, E.; Hollinger, G. *Thin Solid Films* **1988**, *162*, 81–88.
- [23] Robach, Y.; Joseph, J.; Bergignat, E.; Commere, B.; Hollinger, G.; Viktorovitch, P. *Appl. Phys. Lett.* **1986**, *49*, 1281.
- [24] Gonçalves, a.-M.; Mathieu, C.; Herlem, M.; Etcheberry, a. *Electrochim. Acta* **2010**, *55*, 7413–7418.
- [25] Goncalves, a.-M.; Mathieu, C.; Herlem, M.; Etcheberry, A. *J. Electroanal. Chem.* **1997**, *420*, 25–29.
- [26] Gonçalves, a.-M.; Mathieu, C.; Herlem, M.; Etcheberry, a. *Electrochim. Acta* **2001**, *46*, 2835–2841.
- [27] Gonçalves, a.-M.; Mathieu, C.; Herlem, M.; Etcheberry, A. *J. Electroanal. Chem.* **1999**, *462*, 88–96.
- [28] Gonçalves, a.-M.; Mathieu, C.; Etcheberry, A. *J. Electrochem. Soc.* **2012**, *159*, C97.
- [29] Thèse de doctorat de Seitz, O. “Comportement anodique des semiconducteurs III-V dans l’ammoniac liquide,” Versailles Saint-Quentin-en-Yvelines, 2004.
- [30] Seitz, O.; Mathieu, C.; Gonçalves, A.-M.; Herlem, M.; Etcheberry, A. *J. Electrochem. Soc.* **2003**, *150*, E461.
- [31] thèse de doctorat de Eb, A. Le rôle de la chimie interfaciale sur la porosification anodique de InP-n dans l’ammoniac liquide., Université de Versailles Saint-Quentin en Yvelines, 2009, Vol. 204.
- [32] Eb, A.; Gonçalves, A.-M.; Santinacci, L.; Mathieu, C.; Etcheberry, A. *Comptes Rendus Chim.* **2008**, *11*, 1023–1029.
- [33] Gonçalves, A.-M.; Santinacci, L.; Eb, A.; David, C.; Mathieu, C.; Herlem, M.; Etcheberry, A. *Phys. status solidi* **2007**, *204*, 1286–1291.

- [34] Gonçalves, A.; Santinacci, L.; Eb, A.; David, C.; Mathieu, C.; Herlem, M.; Etcheberry, A. *New porosification of n -InP and n -GaAs in acidic liquid ammonia at 223 K: unusual morphologies associated to distinguished electrochemical behaviours*; Vol. 204, p. 1286–1291.
- [35] thèse de doctorat Ali, O. E. L. “étude du comportement chimique et électrochimique de InP recouvert d’un film de phosphazène en milieu aqueux,” Université de Versailles Saint-Quentin, 2012.

CHAPITRE

1

Repères Bibliographiques

L'évolution permanente des techniques de miniaturisation des composants électriques a permis l'essor du secteur de la microélectronique, et ce depuis plus d'un demi-siècle (depuis l'invention du transistor en 1947). La réduction de la taille des systèmes élargit perpétuellement les champs d'applications des procédés électroniques. Actuellement, le domaine de la fabrication de composants électriques est globalement dominé en terme de marché par le silicium (Si), qui en plus de son gap indirect de 1,11 eV, offre l'avantage d'être en abondance dans la croûte terrestre (28% des atomes présents dans la croûte terrestre sont des atomes de silicium, contre 0,2 ppm pour l'indium et 1‰ pour le phosphore). Cependant, depuis les années 1960 les III-V (InP, GaAs, GaP, GaN ...) ont fait leur apparition, ces derniers présentent des propriétés physiques remarquables. Leur intégration dans la fabrication des transistors à haute mobilité d'électron (HEMT) et des transistors bipolaires hétérojonctions (HBT) pour des applications dans le domaine des amplificateurs en téléphonie, fait d'eux d'excellents candidats pour remplacer le silicium dans le domaine de l'optoélectronique future (près de 24 milliards de dollars dédiés à cette nouvelle industrie des semiconducteurs [1], contre près de 200 milliards dédiés à l'industrie des semiconducteurs à base de silicium [2]).

Ce chapitre est consacré, dans un premier temps à la description des propriétés physique du phosphore d'indium (InP) et des divers procédés de passivation de ce dernier. Le groupe Electrochimie et Physicochimie aux Interfaces (EPI) de l'université de Versailles, fort de sa maîtrise dans la caractérisation des semiconducteurs dans l'ammoniac liquide ($\text{NH}_3 \text{ liq}$) par voie électrochimique [3–9], a réussi à passiver InP [10,11]. Le solvant $\text{NH}_3 \text{ liq}$ dispose de nombreuses propriétés différentes du milieu aqueux (solvant majoritairement utilisé dans la caractérisation des semiconducteurs), ces derniers vont être présentés dans ce chapitre. Ces travaux étant entièrement axés sur le contrôle et l'étude de la croissance d'un film passivant à la surface d'une électrode de InP, il est donc primordial d'étudier par électrochimie la jonction InP/ $\text{NH}_3 \text{ liq}$, pour une compréhension des résultats présentés dans ce manuscrit.

I. InP et ses procédés de passivations.

Cette sous partie est essentiellement dédiée à la présentation du phosphure d'indium (InP) et aux diverses techniques de passivation de ce dernier. Une description assez succincte de la structure de InP est faite, ensuite nous allons nous intéresser aux avantages offerts par l'intégration de ce matériau dans des dispositifs optoélectroniques (photodétecteur, guide d'onde, dispositifs optoélectronique de filtrage, les LEDs...). Nous allons terminer cette étude par une présentation de quelques procédés de passivations de la surface de InP.

1) Structure cristalline.

InP appartient à la grande famille des matériaux semiconducteurs III-V constitués d'une part d'atomes de la colonne III (Al, Ga ou In) et d'autre part d'atomes de la colonne V (P, Sb ou As), dont la structure cristalline est de type « zinc blende ». Leur réseau peut se décomposer en deux sous réseaux cubiques faces centrées interpénétrés. La figure 1 montre la disposition de ces derniers. En effet, l'un est composé d'atomes de la colonne III (Indium dans le cas de InP), et l'autre d'atomes de la colonne V (phosphore dans le cas de InP). Ces deux réseaux sont décalés dans l'espace, d'un vecteur $(a/4, a/4, a/4)$ où « a » correspond au paramètre de maille (longueur de l'arête du cube élémentaire). La maille élémentaire permettant la reconstitution du cristal de InP est formée par un atome de chaque type.

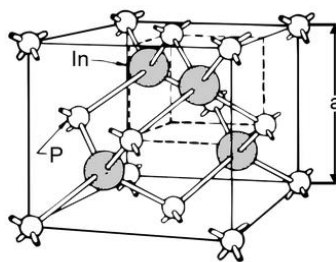


Figure 1 : Structure cristalline de InP [12].

L'espace réciproque où l'espace des vecteurs d'onde (vibrationnelle ou électronique) k est le lieu de description des bandes d'énergies des électrons. Sa simplification est généralement faite en considérant les variations de E en fonction de k , et se décompose en bandes de valence et de conduction dans les zones de hautes symétries de la première zone de

Brillouin (ZB). La figure 2, montre la disposition des bandes énergétiques du phosphore d'indium, au niveau de la ZB.

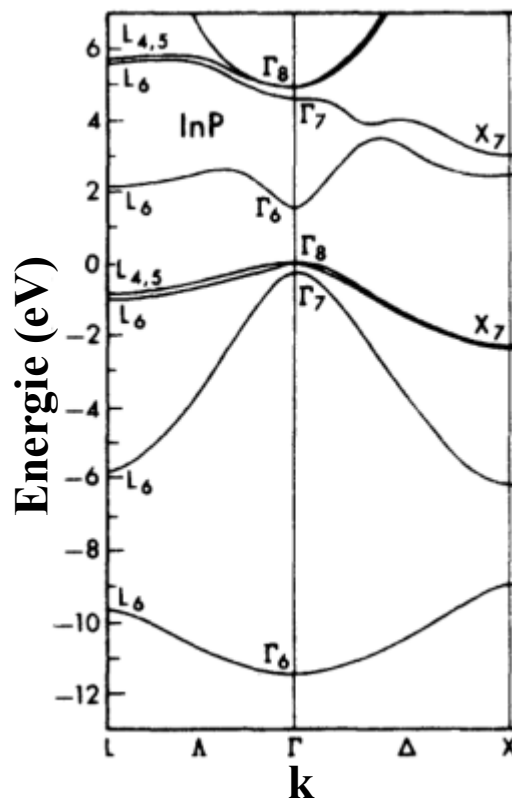


Figure 2 : structure de bande du phosphore d'indium au niveau de la 1^{ère} zone de Brillouin [13].

Il apparait sur cette figure de multiples bandes de conduction et de valence, mais les propriétés de transports électroniques dépendent principalement de la bande de conduction la plus basse (Γ_6) et de la bande de valence la plus élevée (Γ_8). InP est un semiconducteur à gap direct, c'est-à-dire que l'énergie minimale (Γ_6) de la bande de conduction et l'énergie maximale (Γ_8) de la bande de valence sont localisées au centre de la zone de Brillouin. Le positionnement de ces bandes a des conséquences importantes du point de vue des propriétés électroniques et optiques du semiconducteur. Les III-V possèdent des propriétés intrinsèques remarquables, ils disposent en effet, d'une grande mobilité électronique, d'une excellente conductivité thermique et d'une bande interdite suffisamment large pour fonctionner à température ambiante. Ces propriétés en font d'excellents candidats dans des domaines très divers, tels que la microélectronique et l'optoélectronique intégrées.

2) Intérêt de InP dans des dispositifs optoélectroniques et microélectroniques.

InP est un matériau qui présente de nombreux avantages :

- Une structure de bande à « transition directe », permettant de réaliser à la fois des fonctions optiques et électroniques.
- Une tension de claquage très élevée.
- Des possibilités de réaliser des alliages ternaires ou quaternaires offrant ainsi un large panel de compositions de matériau, dont les propriétés physiques sont différentes des éléments utilisés.

paramètres	Si	InP	GaAs	GaSb	InSb
Valeur du gap à 300K (eV)	1,11	1,35	1,42	0,72	0,17
Nature de la structure de bandes	indirecte	directe	directe	directe	directe
Mobilité des électrons (cm²/V.s)	1200	4600	8500	3000	78000
Conductivité thermique à 300K (W/cm/K)	1,45	0,7	0,55	0,32	-
Longueur d'onde du seuil d'absorption (μm)	1,13	0,92	0,87	1,85	7,30
Masse effective des électrons (m_e)	1,08	0,08	0,063	0,042	0,014

Tableau 1 : les propriétés physiques du silicium et de quelques semiconducteurs III-V [14].

Les III-V offrent de nombreuses opportunités de fabrication de composants, pour la microélectronique rapide et pour l'optoélectronique. La grande variété des composés réalisables, font d'eux d'excellents candidats pour l'amélioration des éléments microélectroniques avenir.

La réduction actuelle de la taille des dispositifs MISFETs « Transistor Métal/Isolant à Effet de Champs » rend très sensible leur état de surface et d'interface. En théorie, une surface et/ou une interface constitue une barrière, délimitant les régions internes du dispositif ou définissant ses limites externes. En pratique, l'interface contient des défauts et des

impuretés, qui ont pour effet de restreindre sa capacité à confiner des porteurs, entraînant ainsi une baisse des performances électriques du semiconducteur [15].

Dans le but d'éviter les effets indésirables induits par les états de surface sur les performances des dispositifs à bases de semiconducteurs, une science expérimentale connue sous le nom de « passivation » s'est développée. Cette dernière s'est attachée à mettre en œuvre des traitements d'interface et de surface ayant pour objectifs :

- L'amélioration de leurs propriétés électriques, permettant un fonctionnement optimal des dispositifs [15].
- La stabilisation dans le temps de leurs propriétés optiques et électroniques en vue de supprimer toute perturbation (oxydation à l'air, contamination...) sur les caractéristiques fonctionnelles du dispositif.

3) Procédés de passivation.

La passivation des semiconducteurs est une condition indispensable pour leur développement industriel, elle constitue par conséquent un vaste sujet d'étude. Dans le cadre de ce travail, nous allons nous limiter à une présentation des différents types de passivations sur InP, faisant intervenir une modification de l'interface grâce à des atomes plus électronégatifs (N « 3,04 », O « 3,44 », S « 2,58 »), que les atomes constituant InP (respectivement : « 1,78 » pour In et « 2,19 » pour P). En effet, ce travail de thèse a consisté à modifier par voie électrochimique la surface de InP dans de l'ammoniac liquide (- 55°C), et à étudier le comportement de la nouvelle interface InP traité / NH₃ *liq* par le biais d'un couplage des mesures électrochimiques avec des analyses XPS. Durant cette sous partie, nous allons présenter les différentes méthodes de passivation par sulfuration de InP et la composition chimique de la surface obtenue par ces dernières. Nous allons également nous intéresser aux différentes méthodes de passivation de InP par oxydation de sa surface et leurs effets sur la composition chimique de la surface. Nous finirons cette étude avec les techniques de passivation entraînant la nitruration de InP et leurs influences sur la modification de la surface de InP.

a) Sulfuration de InP.

La formation de couches superficielles de sulfures sur InP a montré des résultats prometteurs pour le développement de circuits intégrés de type MIS/MOS (Metal-Insulator-Semiconductor/ Metal-Oxide-Semiconductor) à base de composés III-V. La croissance du film sulfuré s'effectue dans la zone superficielle de InP, méthode de dépôt favorable à une interface de bonne qualité. Nous présenterons ici trois des techniques les plus fréquemment utilisées pour la sulfuration d'une surface de InP. Nous allons commencer par la sulfuration par voie chimique, ensuite, nous présenterons la sulfuration par plasma, et enfin, la sulfuration par voie thermique.

a.1) Sulfuration par voie chimique.

La sulfuration par voie chimique consiste à mettre une surface de InP en présence soit d'une solution à base de soufre ($\text{NH}_4\text{S}\dots$) traitement *ex situ* ou en présence d'un mélange de type $\text{H}_2\text{S}/\text{H}_2$ traitement *in situ*. C.E.J Mitchell *et al.*[16] ont montré qu'après un trempage de 15 minutes d'un échantillon de InP-n dans une solution de 20,1% $(\text{NH}_4)_2\text{S}$ à 65°C, suivi d'un rinçage dans la même solution à température ambiante, un séchage sous Ar, et un recuit sous UHV à 350°C (5-10min). Il se forme à la surface de InP une couche passivante à base de soufre de type In_2S_3 . La caractérisation LEED (Low Energy Electron Diffraction) révèle un changement de la structuration en surface des échantillons en fonction de la température de recuit (350-500°C). A.B. Preobrajenski *et al* [17] ont également révélé une dépendance de la structure du film soufré en fonction de la température de recuit (200-445°C). Le film obtenu par ce mode de sulfuration influe sur le signal de photoluminescence de InP traité. En effet, Tian *et al* [18] ont récemment montré une augmentation de 320% du signal de photoluminescence après une l'immersion d'un substrat de InP dans une solution à 8% de $(\text{NH}_4)_2\text{S}$ à 60°C durant 10 min. Cette influence est également observée par Chen *et al* [19], qui montrent qu'après un trempage de InP dans une solution $(\text{NH}_4)_2\text{S}_x$ durant 20 minutes à 60°C, sous bullage d'azote et un recuit thermique rapide à 340°C durant 20s, une augmentation du signal de photoluminescence est observable. L'analyse XPS de la surface après traitement révèle une hétérojonction de type $\text{In}_2\text{S}_3/\text{InP}$. Toutefois, lorsque l'on forme plusieurs couches de sulfure (temps de trempage dans la solution supérieur à 25 min) le signal de photoluminescence diminue, ce dernier devient même inférieur à celui d'une surface non

passivée, montrant ainsi la dépendance de la luminescence avec les paramètres expérimentaux du procédé de sulfuration [18].

a.2) Sulfuration thermique.

La sulfuration thermique consiste à introduire du soufre élémentaire et une surface de InP dans un réacteur ou un tube scellé (à basse pression). Le montage est ensuite introduit dans un four à gradient durant un temps donné. Gendry *et al* [20] ont montré que la sulfuration thermique ($T = 350^{\circ}\text{C}$) de InP par la vapeur de soufre à une pression de 2×10^4 Pa, conduit à la croissance d'une double couche dont la couche la plus externe est un mélange de In_2S_3 et InPS_4 , et au niveau de l'interface avec InP on a une couche de type In_2S_3 . Cette technique présente néanmoins des inconvénients provoqués par la présence de vapeur d'eau dans les tubes scellés utilisés. En effet, les analyses XPS ont montré que pour une pression de vapeur d'eau de 10^{-4} Pa, il se forme à la surface de InP, deux types de couche, respectivement In_2S_3 et $\text{InPO}_x\text{S}_{4-x}$. Par contre, lorsque la pression en vapeur d'eau est de l'ordre de 10^{-6} Pa, l'oxygène n'entre plus dans la composition de la double couche InPS_4 - In_2S_3 / In_2S_3 présente à la surface de InP [21].

a.3) Sulfuration par plasma.

Cette technique consiste à sulfurer la surface de InP dans un plasma de H_2S en mode direct ou indirect. Cette dernière offre l'avantage de pouvoir travailler à des températures très inférieures à celle utilisée dans le mode sulfuration thermique. La température de croissance pour ce mode sulfuration est possible dès 220°C , par comparaison avec les 330°C nécessaires pour la sulfuration thermique [22]. La sulfuration en mode plasma direct effectuée par Gendry *et al* [22] révèle que pour des températures inférieures à 315°C les couches passivantes formées sont constituées d'un mélange de In_2S_3 (en majorité) et InPS_4 (en minorité). Pour des températures supérieures à 315°C , la couche sulfurée formée a une composition de type In_2S_3 . Ils ont également montré que l'épaisseur de la couche de sulfure dépend du temps d'exposition au plasma, et de la température du substrat.

La formation de couches minces sulfurées sur InP par plasma indirect, confirme tout comme le mode plasma direct un domaine de température critique (280°C - 315°C), pour lequel on passe d'une couche riche en InPS_4 (couche isolante dont le gap est égale à 3,2eV) à

une couche complètement formée de In_2S_3 . En revanche, lorsque le substrat est placé en dehors de la décharge électroluminescente (plasma indirect) et porté au potentiel flottant, le bombardement par les espèces chargées issues du plasma est minimisé. Dans ce domaine InPS_4 est donc maintenue de façon plus significative qu'en plasma direct dans la composition de la couche [23].

b) Oxydation de InP.

L'oxydation de InP à des températures autour de 300°C, engendre généralement la formation d'une couche d'oxyde de type InPO_4 inhomogène. Une analyse en profondeur de cette couche révèle la présence de composés amorphes non stoechiométriques de compositions variables. La grande variété d'oxyde de InP susceptibles de se former en fonction des conditions expérimentales d'oxydation (thermique, UV/Ozone, chimique, plasma ou encore électrochimique), ne permet pas de définir une composition universelle de la couche d'oxyde. L'étude de la composition chimique, le degré de cristallinité des couches d'oxydes, la morphologie et les propriétés électriques des interfaces, sont donc autant d'aspects à étudier afin de définir les meilleurs procédés d'oxydation de InP. La comparaison de la composition chimique des oxydes couplée à la réponse électronique de ces derniers se révèle nécessaire pour déterminer les meilleurs techniques d'oxydation.

b.1) Oxydation par voie thermique.

La méthode d'oxydation thermique [24,25] se subdivise en 3 techniques :

- Oxydation sèche : InP en présence d'oxygène.
- Oxydation thermique par voie humide : InP en présence d'oxygène et de vapeur d'eau.
- Oxydation thermique vapeur : InP en contact avec de la vapeur d'eau uniquement.

Pour des basses températures (inférieures à 600°C) Bergignat *et al* [25] ont montré par des analyses XPS et d'ellipsométrie, que le film d'oxyde formé sur InP possède une structure bicouche. La couche extérieure est composée d'un mélange de In_2O_3 et de InPO_4 , quant à la couche interne, elle se compose essentiellement de InPO_4 . Tandis que pour des températures supérieures à 600°C, la décomposition thermique du substrat induit un changement topographique de la couche de type InPO_4 formé [26]. La croissance d'oxyde à la surface de InP par voie thermique conduit, contrairement au silicium, à la formation de

couches diélectriques défectueuses, et présentant une densité élevée de défauts à l'interface semiconducteur/oxyde. En effet, les températures élevées nécessaires pour la réalisation de cette méthode provoquent, une décomposition partielle de la surface du semiconducteur et/ou de l'oxyde. Cette dernière est due à la pression de vapeur élevée de l'élément V (dans le cas présent le phosphore) et de ses oxydes [27].

b.2) Oxydation par UV/Ozone.

Le mode d'oxydation par UV/Ozone consiste à l'exposition d'un InP à une faible ou forte pression de O_2 (à l'air ou sous atmosphère oxygénée), et l'ensemble du système est sous éclaircissement UV [28]. Ce dernier engendre d'après des analyses XPS, et selon les conditions opératoires, la croissance d'une fine couche d'oxyde, dont la composition atomique varie de $InP_{0,5}O_{2,75}$ à $InP_{0,8}O_{3,5}$. Il a été montré que les oxydes obtenus par UV/ozone sont inhomogènes lorsqu'ils sont préparés en régime de croissance linéaire et qu'ils deviennent homogènes en régime parabolique, c'est-à-dire lorsque la formation du film d'oxyde est régit par la diffusion des espèces. Selon les conditions expérimentales leurs épaisseurs peuvent varier de quelques Å à quelques nm. Le composé $InP_{0,8}O_{3,5}$ est celui qui possède le meilleur comportement en diode Schottky.

b.3) Oxydation par voie chimique.

La méthode d'oxydation chimique constitue la voie d'élaboration la plus simple d'un oxyde sur InP. En effet, il est possible de faire croître un oxyde natif épais dans une solution fortement oxydante comme l'acide nitrique concentré (HNO_3 , à 65%) ou bien H_2O_2 sous éclaircissement dans le cas d'un échantillon de type n [29]. De manière générale, l'oxydation chimique de InP conduit à la formation d'un seul type d'oxyde ($In(PO_3)_3$).

Robach *et al* [29] ont mis en évidence la dépendance de la couche d'oxyde avec la température et la durée de l'oxydation. La couche d'oxyde formée est homogène en épaisseur et sa composition est proche de celle de $In(PO_3)_3$, cette dernière présente des caractéristiques physico-chimiques intéressantes. En effet, elle possède une bande interdite supérieure à 5,2eV et une interface oxyde/InP très plane. Les surfaces oxydées obtenues supportent très bien (sans dommage) des recuits jusqu'à des températures proches de 450°C sans que le phosphore apparaisse à la surface. Les propriétés électriques de ces oxydes préparés par voie chimique

deviennent médiocres lorsque l'épaisseur devient trop faible, il existe donc une épaisseur minimale pour conserver des bonnes propriétés après oxydation de ces derniers. Il a donc ainsi été démontré que l'épaisseur la plus favorable pour les propriétés électriques est située autour de 15-20nm.

Kamimura *et al* [30] ont mené leurs études sur les oxydes chimiques obtenus par trempage dans une solution $H_2O + Br_2$ (25-30% de Br_2) à température ambiante. Ils ont ainsi montré que la présence des films d'oxydes chimiques entraîne une augmentation de la hauteur de barrière de la diode de Schottky et donc un meilleur comportement en diode Schottky Au-InP. Les analyses de surface par ellipsométrie mettent en évidence une épaisseur du film comprise entre 2-6nm (épaisseur pouvant être contrôlée par la durée de l'oxydation et par la concentration en Br_2 dans la solution).

b.4) Oxydation par plasma.

L'oxydation plasma d'une surface (métal, semiconducteur) est obtenue lorsque l'on expose cette dernière à un plasma gazeux contenant de l'oxygène (O_2 , CO_2 ...). Ce procédé permet la formation d'oxyde à basse température. Il existe 3 types d'oxydation plasma : l'oxydation en plasma RF (Radio fréquence 13,56MHz), l'oxydation à plasma continu et l'oxydation en plasma multipolaire. Les études menées par Clark *et al* [31] sur les modifications de surface de InP par oxydation plasma (O_2) avec une radio fréquence (RF) de puissance égale 10W à température ambiante, révèlent la formation d'un film mince d'oxyde. L'analyse XPS de la surface oxydée montre que le film formé est de type $InPO_4$, et son épaisseur est comprise entre 2-5nm.

b.5) Oxydation par voie électrochimique.

La croissance d'un oxyde anodique sur InP (100) est obtenue en polarisant positivement par rapport à une électrode de référence donnée, dans un électrolyte approprié. Il existe plusieurs modes de croissances, tel que le mode intentiostatique (courant constant), le mode potentiostatique (potentiel constant) ou le mode à tension programmée.

Parmi les méthodes électrochimiques, l'anodisation en mode intentiostatique pour les types n et p, est la méthode la plus communément utilisée [29,32]. Contrairement, à

l'oxydation chimique qui est une méthode directe, l'anodisation peut conduire à la formation de différents types d'oxydes. En mode intensostatique, la croissance de l'oxyde a lieu à vitesse constante et peut être aisément contrôlée en suivant l'évolution de la tension aux bornes de l'oxyde. Le choix de la densité de courant détermine la vitesse de croissance. Cependant, le processus d'anodisation est complexe, car celui-ci dépend directement de l'électrolyte (source en ions OH^-), de sa viscosité (la vitesse de formation du film d'oxyde est d'autant plus importante que la viscosité de la solution est faible), de son pH, et bien évidemment de la densité de courant imposée [33]. Dans le groupe EPI, l'oxydation par le mode potentiostatique a été étudié au cours de la thèse de N.C. Quach-Vu [34]. Elle a montré en mode potentiostatique une oxydation « non contrainte » et photo-assistée de InP-n [35]. Le choix de cette méthode permet d'observer des épaisseurs de films très faibles, ainsi que le caractère bloquant du transfert de charge dû au film d'oxyde formé. La mise en évidence du caractère passivant de ces films d'oxydes fins (de l'ordre du nm) est l'un des résultats marquant de ces travaux de thèse [34].

Les études *in situ* (mesures de capacités et coulométrie) et *ex situ* (analyses XPS) ont permis d'obtenir des informations très précises à chacun des stades du processus d'oxydation. Une étude sur le suivi du processus de photo-oxydation à pH = 0 et pH = 9 de InP-n est faite par l'enregistrement de photocourants transitoires. La solubilité des produits de corrosion est totalement différente selon le pH de la solution :

- À pH=0, un mécanisme de photo-dissolution pure gouverné par un régime stationnaire est observé, c'est-à-dire que l'on obtient toujours un signal de photocourant (égal au photocourant instantané I_0) pour des temps compris entre 1 ms et quelques minutes. Ce comportement s'explique par la parfaite solubilité des produits de corrosion issus de la photodissolution de InP à ce pH [36]. Il apparaît ainsi d'après cette étude que la majorité des trous photogénérés par le flux lumineux sont impliqués dans la photodissolution de InP.
- À pH=9 : le potentiel imposé (-0,2V/ESM dans le cas de la thèse de N.C.Quach-Vu), est choisi tel que le semiconducteur se trouve dans un régime d'appauvrissement en porteurs majoritaires (les électrons dans le cas d'un type n). À ce potentiel, le champ électrique est suffisamment élevé pour permettre la collecte de la majorité des trous (h^+) photogénérés à la surface de InP [34,37]. La formation du film d'oxyde ne dépend pas de la puissance du flux lumineux incident, mais de la quantité de charges mise en jeu, c'est-à-dire la quantité de matière « oxydée », soulignant ainsi l'idée d'une oxydation directe de la surface de l'électrode en présence des ions hydroxyde, mettant

en jeu 8 charges, pour la formation de l'oxyde. Cette étude s'est appuyée sur le couplage de mesures électrochimiques (photocourant transitoire, mesure C^{-2} -V) et des analyses XPS, qui se sont avérées être un outil efficace pour l'étude de la formation, de la croissance et de la stabilité interfaciale du film d'oxyde au cours de chacune des étapes. Les analyses XPS ont révélé une épaisseur limite de l'ordre de 2 nm de la couche « d'oxyde » interfaciale avec une composition finale proche du phosphate d'indium (InPO_4) [38]. Les mesures de capacité interfaciale ne présentant plus aucune évolution même après plusieurs minutes de traitement, ont permis de supposer que le film était stable chimiquement et qu'il présentait de bonnes propriétés électriques.

Une étude de la stabilité chimique et électrochimique de ce film mince photogénéré à pH=9 a été effectuée. Elle montre dans un premier temps une dépendance de la dissolution de ce film en fonction du pH choisi. En effet, pour les pH proche de 0, une dégradation du film formée, traduit par une augmentation du taux de dissolution de InP est observée. Pour des pH neutres et basiques la dissolution de InP n'est pas observée, en effet, le film d'oxyde formé est stable à ces pH. Dans un deuxième temps, l'étude conjointe des photocourants transitoires et des mesures de capacité ont montré que la présence du film « d'oxyde » à l'interface induit une surtension négative et positive sur la courbe $J = f(E)$ par rapport à celle d'une électrode non traitée. Le film joue ainsi le rôle de barrière électrique au transfert d'électron de la bande de conduction et au transfert de trou de la bande de valence. L'étude du comportement cathodique de la surface de InP-n photo-oxydée a mis en évidence la succession de deux étapes dans la modification de la surface. Pendant la première étape du processus cathodique, la couche d'oxyde initialement présente à la surface de InP-n subit une importante décomposition sans formation d'hydrogène, puis une seconde étape intervient au cours de laquelle la décomposition cathodique de InP-n se produit, cette dernière est associée au dégagement d'hydrogène qui devient alors la réaction principale.

c) Nitration de InP.

La nitration d'une surface de InP (Phosphore d'indium) permet sa passivation, ce traitement est une étape indispensable pour son intégration dans des dispositifs MISFET (Metal-Insulator-Semiconductor Field-Effet-Transistor) [39]. Contrairement, à l'oxyde de silicium (SiO_2) qui est un matériau protecteur et stable sur le silicium, la présence d'oxydes comme In_2O_3 ou InPO_4 sur InP engendre une diminution des propriétés électriques du

semiconducteur. Les deux étapes majeures nécessaires pour la réalisation de composants haute performance à base de InP sont sa désoxydation et sa passivation [40].

Quelques-unes des méthodes de nitruration de la surface de InP décrites dans la littérature, telles que l'exposition à un bombardement d'ion azote, à un plasma N_2 , ou encore la nitruration par dépôt de métaux alcalins et par voie électrochimique vont être abordées dans cette sous partie.

c.1) Nitruration par faisceau d'ions azote.

La nitruration par faisceau d'ion d'azote sur InP à température ambiante étudiée par Pan *et al* [41] montre l'influence de l'angle d'incidence des ions N_2^+ et de leurs énergies sur la formation de la couche de nitrure. L'analyse XPS des électrodes traitées a permis de déterminer que le film formé est de type nitrure d'indium (InN). Sa formation est indépendante des angles d'incidences et des énergies d'ions N_2^+ comprises entre 2 et 10keV. Toutefois, la quantité d'azote présent à la surface de l'échantillon traité décroît avec l'augmentation de ces deux paramètres expérimentaux. Lorsque la couche InN est complètement formée, un palier est alors atteint, et la composition chimique de la surface n'évolue plus.

La nitruration d'un substrat de InP de type p (100) par XPS faisceau d'ions de faible énergie (0,1-3keV) a été réalisée par Suzuki *et al.* [42]. Les auteurs observent une augmentation de la quantité d'azote N_{1s} détectée par XPS pour une gamme d'énergie des ions comprise entre 0,1keV et 1keV. La quantité N_{1s} est maximale (14%) à 1keV, ensuite elle décroît pour des énergies supérieures à 1keV. Ces résultats sont en accord avec ceux de Pan *et al* [41], ces derniers observent également une diminution de la quantité de N_{1s} quand l'énergie du faisceau augmente. Les résultats obtenus par cette technique montrent la dépendance du taux de nitruration d'une surface de InP avec l'énergie du faisceau.

Les auteurs ont également observé que la quantité d'azote en surface est inférieure à celle de la matrice (bulk). Une distribution de type gaussienne des atomes d'azote lors de leur implantation dans le matériau, suggère une introduction en profondeur ($\approx 2,2nm$) des atomes d'azotes dans l'échantillon.

J.D Hecht *et al* [40,43] montrent également une forte dépendance des paramètres tels que l'angle d'incidence du faisceau, l'énergie du faisceau d'ions lors de la nitruration des semiconducteurs III-V (en particulier InP (100)) par bombardement de faisceau d'ions N_2^+ faiblement énergétique (300 eV). Le recuit joue également un rôle dans la nitruration du

semiconducteur. Ils ont observé 3 pics situés à 397,2eV, à 397,6 eV, et à 403,8eV sur l'azote N_{1s} correspondant respectivement aux liaisons In-N, P-N et aux atomes interstitiels d'azote. Une fois la couche nitrurée formée, la présence d'atomes interstitiels résulte d'ions azotes qui n'ayant plus assez d'énergie pour continuer la nitruration, restent bloqués entre le substrat et la couche nitrurée.

c.2) Nitruration par plasma.

La nitruration par plasma des semiconducteurs III-V, est réalisée à l'aide d'une source d'azote radiofréquence (RF) alimentée par un plasma N_2 . Kamimura *et al* [44] ont montré l'influence de l'oxyde sur la nitruration par plasma. En effet, la présence d'oxygène résiduel à la surface de InP empêche la nitruration.

L'équipe de B.Gruzza [45–48] a étudié l'influence de la température sur la nitruration de substrat de InP (100). Ils ont montré que le nettoyage ionique par bombardement argon d'une surface de InP (100), permet l'élimination d'oxydes encore présents à la surface et la création de cristallites d'indium. Ces cristallites servent par la suite de précurseurs pour la nitruration. La nitruration est effectuée à l'aide d'un plasma radio-fréquence (RF) à une pression de 10^{-4} Pa à différentes températures : 150°C, 200°C, 270°C et 350°C. Les spectres Auger effectués juste après le nettoyage ionique révèlent une composante In-In due aux cristallites d'indium. Cette composante In-In disparaît au cours de la nitruration au profit de liaisons In-N (formation d'un film de type InN). La quantité de liaisons In-N croît progressivement dans la gamme de température située entre 200°C et 270°C. Cette croissance explique la disparition d'indium métallique à la surface de l'échantillon.

c.3) Nitruration favorisée par un dépôt de métaux alcalins.

L'utilisation d'une couche de métal pour catalyser la nitruration sur les III-V, provient d'études menées sur l'oxydation et la nitruration des semiconducteurs [49]. Les métaux alcalins favorisent la formation des liaisons nitrure à la fois sur les anions et cations du substrat III-V sauf pour InP où la nitruration se fait principalement sur le phosphore [50].

Soukiassian *et al* [51], montrent par le biais d'analyses XPS que les niveaux de cœur K_{3p} et In_{4d} sont très proches en énergie ce qui entraîne la superposition des deux niveaux d'énergie. Cependant, un shift du système $In_{4d}-K_{3p}$ après introduction du potassium indique une réaction entre le substrat et la couche potassium déposée. Ce shift se réduit ensuite progressivement en fonction du temps d'exposition du système au N_2 . Ensuite, dans le niveau de cœur P_{2p} apparaît une contribution vers les basses énergies cinétiques (hautes énergies de liaisons) attribuée par les auteurs au composé ternaire $InPN_x$ (avec x proche de 4). Ils n'ont pas observé de contributions décalées vers les hautes énergies de liaisons dans le niveau de cœur de In_{4d} , montrant ainsi l'absence de la couche de type InN .

c.4) Nitruration par voie électrochimique : travaux antérieurs du groupe EPI.

Le groupe EPI a mis en évidence depuis plusieurs années, une réponse électrochimique très originale, des matériaux III-V (GaAs, InP, InSb...) dans l'ammoniac liquide ($-55^{\circ}C$), différente de celle observée en milieu aqueux. Par voltammétrie cyclique, lorsque l'on effectue sous obscurité (type p) ou sous éclaircissement (type n) un balayage vers des potentiels plus positifs que le potentiel de repos, sur un GaAs ou un InP [4], une vague anodique est observée. Les travaux de thèse de O.Seitz [10] ont montré une croissance continue du courant d'oxydation jusqu'à atteindre dans le cas de InP un pic centré entre 1,2V/SRE (InP-p) et 1,3V/SRE (InP-n). En continuant le balayage vers les potentiels croissants, une chute progressive du courant est observé jusqu'à +1,6V/SRE suivi d'un plateau sur 0,1V. Par contre, pour des potentiels $E > +1,7V/SRE$, une croissance rapide du courant est une nouvelle fois observée (elle semble illimitée), le mur d'oxydation est donc atteint. Lors du balayage retour, la vague anodique n'est plus du tout décrite. Il y a dans un premier temps, une diminution très nette du courant. Celui-ci semble nul dans tout le domaine où apparaissait la vague d'oxydation. Le même type de comportement anodique est observé sur GaAs. Pour les deux semiconducteurs III-V, lors du deuxième balayage dans le même domaine que le 1^{er} balayage, aucune autre vague anodique n'est observée. Seul le courant représentant le mur d'oxydation est toujours présent. Le premier balayage en courant anodique sur les deux semiconducteurs engendre une modification de surface qui se traduit par un blocage de la réponse en courant sur la première partie du domaine anodique. Néanmoins, des différences sont présentes sur GaAs telles que : la valeur des potentiels de pic anodique ($E_{pic}=+0,4V/SRE$ sur GaAs-p et sur GaAs-n $E_{pic} = +1,5V/SRE$) et l'apparition en

balayage cathodique d'un pic caractéristique du retrait de la couche passivante (pic cathodique non observé sur InP) [52].

Le couplage électrochimie interfaciale / analyse XPS a permis de montrer que l'association ammoniac liquide / III-V conduit à une électrochimie interfaciale nouvelle, celle-ci conduisant dans le cas de InP à la formation d'un film stable à sa surface, par contre l'analyse XPS de GaAs ne révèle pas la présence de film, car celui-ci n'est pas stable.

Dans le cas de InP les analyses XPS [11], montre la formation d'un composé azote-phosphore après le traitement anodique dans l'ammoniac liquide. Ces dernières révèlent la présence de 2 atomes d'azote avec des environnements différents (deux pics situés respectivement à 397,6 eV et 399,1 eV), et l'apparition d'un phosphore haute énergie situé à 133 eV (pas présent sur un échantillon désoxydé), ce qui permet de proposer une structure du film de type polyphosphazène $(\text{H}_2\text{N}-\text{P}=\text{NH})_n$. La stabilité à l'air et en photoluminescence du film, issue de cette transformation anodique est majeure puisqu'elle offre la possibilité d'étudier de manière *ex situ* ses propriétés électriques, optiques et chimique en milieu aqueux.

En conclusion, cette partie a permis de dresser un aperçu des méthodes de formation de couches passivantes sur InP, et les différentes techniques de caractérisation de ces dernières. Elle a ainsi permis de constater l'originalité de la nitruration effectuée par l'équipe EPI. La stabilité dans le temps de ce film de polyphosphazène offre une excellente ouverture à de nouvelles fonctionnalisations des III-V. En effet, Le groupe EPI a réussi à déposer des ions de platine (Pt^{2+}) à la surface de InP traitée sans affecter la matrice, grâce au film de polyphosphazène présent à sa surface [53].

II. Ammoniac liquide : Propriétés et Intérêts.

1) Historique et propriétés physico-chimiques de l'ammoniac.

Le chlorure d'ammonium NH_4Cl est connu sous le nom de « sel ammoniac ». Ce nom viendrait de celui du dieu égyptien « Amon ». Ce dernier est obtenu pour la 1^{ère} fois par sublimation, lors de la décomposition par la chaleur de la fiente de chameau.

En chauffant, ce « sel » avec de la chaux, plusieurs alchimistes constatèrent la formation d'un gaz suffocant. En 1774, Joseph Priestley isole ce gaz en le recueillant dans une cuve à mercure et lui donne le nom « d'air alcalin ». Le nom d'ammoniac par lequel on

désigne aujourd'hui la solution aqueuse du gaz ammoniac, fut proposée par Torbern Olof Bergmann. Par, ailleurs, Priestley avait été amené à considérer ce gaz comme un composé à base d'azote et d'hydrogène. Son hypothèse fut confirmée par Claude Louis Berthollet qui en 1785, après analyse du composé détermine sa composition et sa formule (NH_3). La masse volumique (ρ) de l'ammoniac est de $0,7\text{g/cm}^3$ à -33°C ($\rho \approx 0,68$ à $T \gg -33^\circ\text{C}$), et la pression de vapeur saturante de ce dernier est de 1013kPa à 26°C . Sa forte basicité, sa stabilité chimique et électrochimique sont des propriétés qui font de ce dernier un excellent solvant, qui lui permettent de stabiliser des espèces très réductrices et avides de protons. Sa faible viscosité est particulièrement appréciée en chimie et en électrochimie, cette dernière est gage de vitesses de réactions élevées malgré la basse température ($T < -33^\circ\text{C}$, à pression atmosphérique). Le fort pouvoir donneur de l'atome d'azote (doublet), l'électron solvate e_s^- (concentration élevée, plusieurs fois molaires), et son faible pouvoir donneur de protons font de l'ammoniac un solvant unique.

2) Comparaison milieu aqueux et ammoniac liquide.

Les composés H_2O et NH_3 sont remarquables car leurs températures de changements d'état n'évoluent pas du tout en fonction de leur masse molaire. Il existe pour ces deux composés des forces d'attractions supplémentaires (absentes chez d'autres composés) entre les molécules: ce sont les liaisons hydrogènes. En effet, celles-ci gèrent un grand nombre de propriétés chimiques uniques chez ces deux composés.

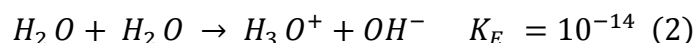
L'ammoniac est un gaz incolore, qui se liquéfie à -33°C , et se solidifie à $-77,8^\circ\text{C}$. Il est très soluble dans l'eau (1200 litres de gaz à 0°C). L'eau et l'ammoniac sont hybridés sp^3 . Les angles de liaisons sont plus importants dans le cas de l'ammoniac (107° au lieu de 105°). Les électrons des paires libres étant plus proches du noyau dans le cas de l'eau, celles-ci se repoussent et forcent les paires liantes à se rapprocher. La longueur de liaison est plus faible dans le cas de l'eau ($0,096\text{ nm}$ au lieu de $0,1014\text{ nm}$ dans NH_3). Ceci est dû à l'attraction bien plus forte qu'exerce l'oxygène sur les électrons. En effet, le pourcentage de caractère ionique est de 32% pour O-H. Le moment dipolaire de H_2O vaut $1,85\text{D}$, et celui de NH_3 est de $1,49\text{D}$.

Le moment dipolaire de l'eau étant plus élevé que celui de l'ammoniac, les interactions dipôle - dipôle seront donc plus importantes dans l'eau que dans l'ammoniac. Ainsi, les composés totalement ionisés seront très solubles dans l'eau et beaucoup moins dans

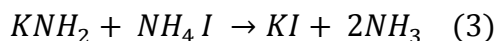
l'ammoniac. L'ammoniac est par contre beaucoup plus polarisable, car les 8 électrons externes sont moins retenus, par le champ créé par le noyau de l'azote ($Z = 7$, alors que $Z = 8$ pour O). Les interactions les plus fortes sont alors les interactions dipôle induit - dipôle induit. Ce sont donc les substances peu polaires, mais polarisables, qui sont solubles dans l'ammoniac (par exemple CHI_3).

La constante diélectrique d'un solvant représente la somme des deux effets décrits précédemment. Celle de l'eau ϵ est égal 80, alors que celle de l'ammoniac ϵ est égale à 22.

La conductivité électrique de ces deux solvants est très faible. Celle-ci est liée à l'auto-ionisation de ces solvants :



Le proton est très mobile dans ces deux solvants, car contrairement aux autres ions, le proton saute d'une molécule d'eau ou d'ammoniac à l'autre. On peut donc étudier, dans l'ammoniac liquide comme dans l'eau, l'échange de protons entre deux couples acido-basiques. Par exemple, les couples : $\text{NH}_4^+/\text{NH}_3$ et $\text{NH}_3/\text{NH}_2^-$.



Pour un couple acide base AH/A^- , il est donc possible de définir une constante d'acidité dans l'ammoniac. L'ammoniac liquide permet une bonne solvation des cations, meilleure que celle présente dans l'eau, grâce au transfert du doublet de l'azote. Par contre, ce dernier ne solvate pas les anions par les liaisons hydrogènes (différence avec l'eau). Il se différencie aussi par :

- Sa très faible viscosité (1/4 inférieure de celle de l'eau à -33°C).
- Sa possibilité de dissoudre les métaux alcalins.
- Son faible pouvoir donneur de H, propriété intéressante pour l'observation des radicaux anions.

Les propriétés physico chimiques de ces deux solvants sont rassemblées dans le tableau ci-dessous.

	Ammoniac liquide (NH ₃ liq)	Eau (H ₂ O)
Masse molaire (g/mol)	17	18
Point d'ébullition (°C)	-33,3	100
Point de fusion (°C)	-77,7	0
Densité (g/cm³)	0,61 à 25°C 0,69 à -40°C	1 à 4°C
Constante diélectrique (ε)	22,4 à -33°C 16,9 à 25°C	78,6 à 25°C
Coefficient de viscosité η(cp)	0,266 à -33°C	1 à 20°C

Tableau 2 : comparaison des propriétés physico-chimique de NH₃ liquide et H₂O

3) Intérêt de l'utilisation de l'ammoniac liquide en électrochimie.

L'ammoniac liquide, malgré une similarité structurale avec l'eau, présente néanmoins des propriétés physico-chimiques différentes de cette dernière. En effet ces différences (tableau 2) peuvent avoir une influence plus ou moins notables sur les réactions électrochimiques. Le domaine de réactivité et d'électroactivité de l'ammoniac est théoriquement petit, de l'ordre de 40mV. Or le fait de travailler à basse température (-55°C) implique une diminution de la cinétique de transfert électronique. Par conséquent, il apparaît un domaine d'électroactivité du platine de l'ordre de 3V/SRE dans l'ammoniac liquide. Par ailleurs, par voltammétrie cyclique, il est possible de former en balayage cathodique l'électron solvaté (stabilisé par l'ammoniac en présence d'un sel alcalin).

L'étude électrochimique des semiconducteurs dans l'ammoniac liquide a commencé à la fin des années soixante dix [54]. Trois électrodes sont nécessaires pour les études électrochimique, avec comme contre-électrode une large surface de platine, une électrode de travail qui est InP, et une « pseudo » électrode de référence (une électrode d'argent, notée SRE). Cette électrode de référence est un fil d'argent oxydé, ce dernier se trouve dans un tube en verre saturé en NH₄Br ($E_{SRE} = 0,68V$ vs SHE [55,56]). Ce solvant permet de travailler dans plusieurs milieux réactionnels, notamment des milieux exempts de protons ou d'oxygène, permettant ainsi de définir le rôle de chacun dans divers mécanismes réactionnels. La stabilisation des radicaux permet l'observation et la compréhension de réactions

fondamentales en électrochimie des semiconducteurs et des intermédiaires. Ce solvant a ainsi permis d'étudier les mécanismes de réduction de l'oxygène, de dégagement de dihydrogène et de décomposition cathodique [7,8,57]. Les travaux menés au sein de l'équipe EPI montrent l'influence des protons dans la décomposition cathodique, ainsi qu'un mécanisme de réduction de l'oxygène différent de celui observé en milieu aqueux, grâce à la formation et à la stabilisation des intermédiaires radicalaires n'existant pas ou ayant une durée de vie trop courte dans l'eau [7,8].

L'ammoniac dispose d'un comportement interfacial et d'une chimie bien distincte des autres milieux. Une singularité fondamentale est la possibilité de travailler en absence totale d'eau à l'interface. L'ammoniac possède la capacité de solvater les molécules d'eau. Ainsi même l'introduction de traces d'eau n'influe pas sur l'électrochimie : les molécules d'eau ne sont pas présentes dans la couche de Helmholtz, aucun oxyde ne peut alors se former à la surface. Tout le long de ce manuscrit l'ammoniac liquide (-55°C), sera désigné par le terme « $\text{NH}_3 \text{ liq}$ ».

III. Etude de la jonction $\text{InP} / \text{NH}_3 \text{ liq}$.

Lorsqu'on met un semiconducteur en contact avec un électrolyte, la jonction semiconducteur/électrolyte évolue vers un état d'équilibre thermodynamique, qui se traduit par une égalisation des niveaux de Fermi. Pour y parvenir, un mouvement d'électrons de la phase ayant l'énergie de Fermi ($\xi_{\text{F,sc}}$) la plus élevée vers la phase d'énergie de Fermi la plus faible est nécessaire (fig.3). Dans un semiconducteur, cela conduit à la création d'une zone appauvrie en porteurs majoritaires ou zone de charge d'espace, sa largeur varie d'une dizaine de nanomètres pour un semiconducteur fortement dopé (10^{19} atomes/ cm^3) à quelques micromètres s'il est faiblement dopé (10^{16} atomes/ cm^3). Une couche similaire, constituée d'ions de charge opposée à celle de la zone de charge d'espace, apparaît du côté de l'électrolyte. La densité de charge dans le semiconducteur est beaucoup plus faible que celle présente dans la solution électrolytique. Notamment, grâce à la teneur en sel de l'ordre de 0,1M, dont on peut déduire la force ionique, soit $6,02 \times 10^{19}$ molécules/ cm^3 dans l'électrolyte. Cela entraîne une répartition de la charge sur une épaisseur beaucoup plus importante du côté semiconducteur que du côté de l'électrolyte. On distingue, deux régions présentant des propriétés différentes au niveau de l'électrolyte : la région d'Helmholtz et la région de

Gouy-Chapman. Pratiquement, toute la charge ionique se trouve concentrée dans la région d'Helmoltz, c'est-à-dire dans le plan situé à quelques Å de l'interface avec le semiconducteur.

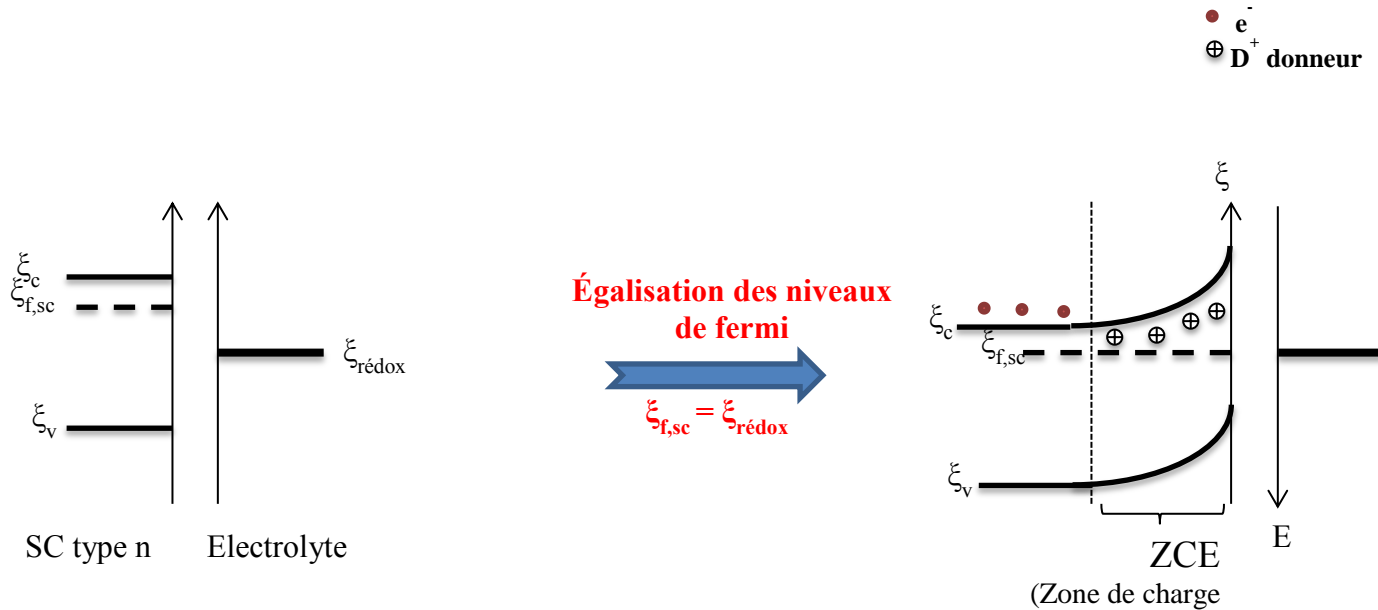


Figure 3 : Interface Semiconducteur (de type n)/électrolyte.

Si le niveau de Fermi de l'électrolyte est situé dans la bande interdite du semiconducteur, l'égalisation des niveaux de Fermi lors du contact est assurée par un transfert de porteurs de charges majoritaires du solide vers le liquide (figure 3). A l'équilibre, la surface du semiconducteur est donc appauvrie en porteurs majoritaires : la zone de charge d'espace (ZCE) est un domaine d'appauvrissement. La charge présente à la surface est due « aux impuretés dopantes » [58].

1) Diagramme énergétique.

Le choix de raisonner sur le diagramme énergétique : énergie (ou potentiel) - ZCE est primordial pour une meilleure compréhension de la jonction semiconducteur (SC)/électrolyte. Rappelons tout d'abord la relation qui lie les grandeurs d'énergies électroniques et le potentiel :

$$\xi = -e \times E - 4,5 \quad (4)$$

ξ est exprimé en eV dans l'échelle absolue et E en volt par rapport à ENH (électrode normale à hydrogène) dans un électrolyte, et e est la charge élémentaire d'un électron.

La présence de charge dans la ZCE du semiconducteur entraîne l'existence d'un champ électrique dans cette région et par conséquent une courbure des bandes d'énergies. Cette dernière peut être contrôlée par la polarisation imposée (η) à l'électrode semiconductrice. La polarisation est la différence entre le potentiel appliqué E_{app} et le potentiel de repos du semiconducteur E_{ocp} (potentiel où les niveaux de Fermi s'égalisent):

$$\eta = E_{app} - E_{ocp} \quad (5)$$

Suivant la position du potentiel imposé par rapport à l'énergie de la bande de conduction (ξ_c) et de la bande de valence (ξ_v), 4 régimes de courbures de bandes possibles dans la zone de charge d'espace (ZCE) peuvent être distingués. Ces derniers correspondent respectivement : au régime de déplétion, d'accumulation, d'inversion et de bandes plates. Dans cette partie nous présentons le comportement idéal de la jonction semiconducteur/électrolyte, c'est-à-dire la réponse simplifiée de la jonction soumise à une polarisation électrique.

a) Régime d'appauvrissement (ou de déplétion).

La gamme de potentiel, correspondant à ce régime est également appelé zone sans courant en électrochimie des semiconducteurs. Il apparaît lorsque les bandes d'un semiconducteur de type n sont courbées vers le bas (potentiel croissant) et celle d'un type p vers le haut (potentiel décroissant). Dans ce régime les e^- (type n) ou h^+ (type p) porteurs majoritaires « rentrent » vers le cœur du SC, tandis que la surface s'enrichit légèrement en porteurs minoritaires (en h^+ dans le cas d'un type n ou en e^- dans le cas d'un type p). Ce dernier est obtenu pour une légère polarisation sous obscurité par rapport au potentiel de repos

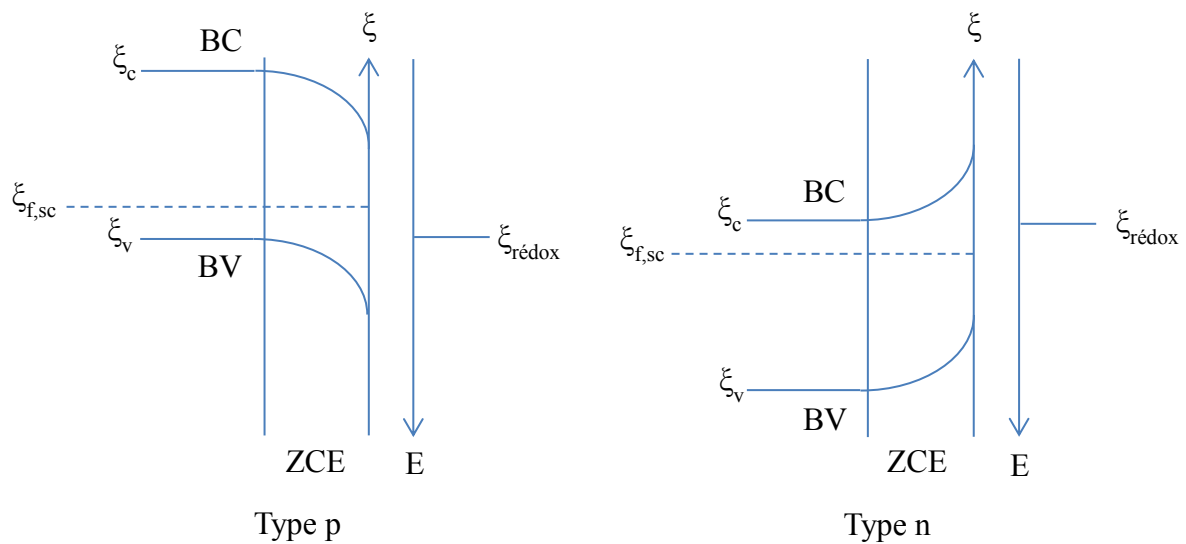


Figure 4 : Courbures de bandes à la surface d'un semiconducteur (de type n et p) en régime d'appauvrissement (déplétion).

b) Régime de bandes plates.

Le régime de bandes plates correspond au régime pour lequel les bandes du semiconducteur (type n ou p) ne sont pas courbées, la charge d'espace est nulle. Le potentiel du semiconducteur dans cette situation est appelé : potentiel de bandes plates (E_{bp}). C'est une grandeur très importante que nous allons étudier plus-tard.

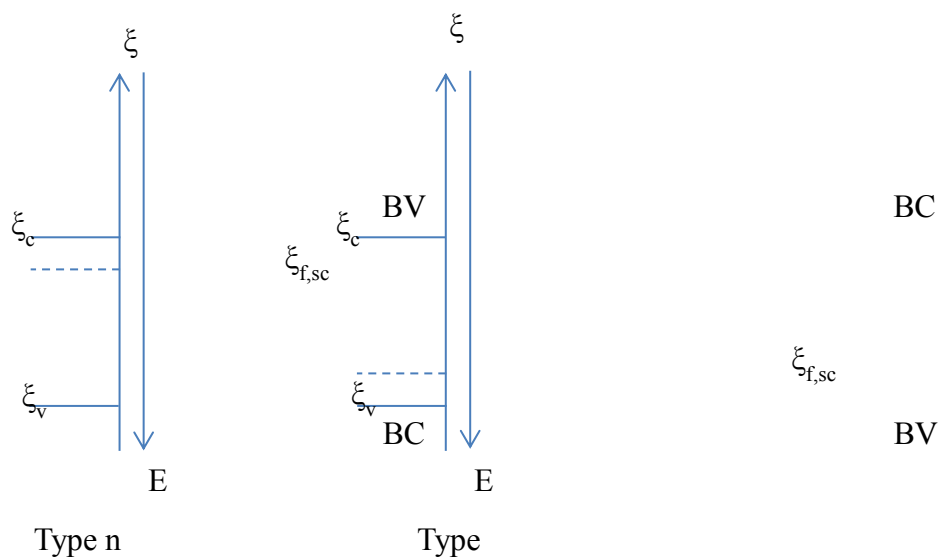


Figure 5 : *Diagrammes de bandes à la surface d'un semiconducteur (de type n et p) en régime de bandes plates.*

c) Régime d'accumulation.

Dans cette situation la surface du semiconducteur est enrichie en porteurs de charges majoritaires. Dans le cas d'un semiconducteur de type n cela correspond à des bandes courbées vers le haut (potentiel appliqué E_{app} très inférieur au potentiel de repos E_{ocp}) et dans le cas d'un type p dont les bandes sont courbées vers le bas (potentiel appliqué E_{app} supérieur au E_{ocp}). Le niveau de Fermi du semiconducteur traverse la bande des porteurs majoritaires, qui est donc partiellement remplie près de la surface. Dans ce régime, la surface du semiconducteur est donc dégénérée.

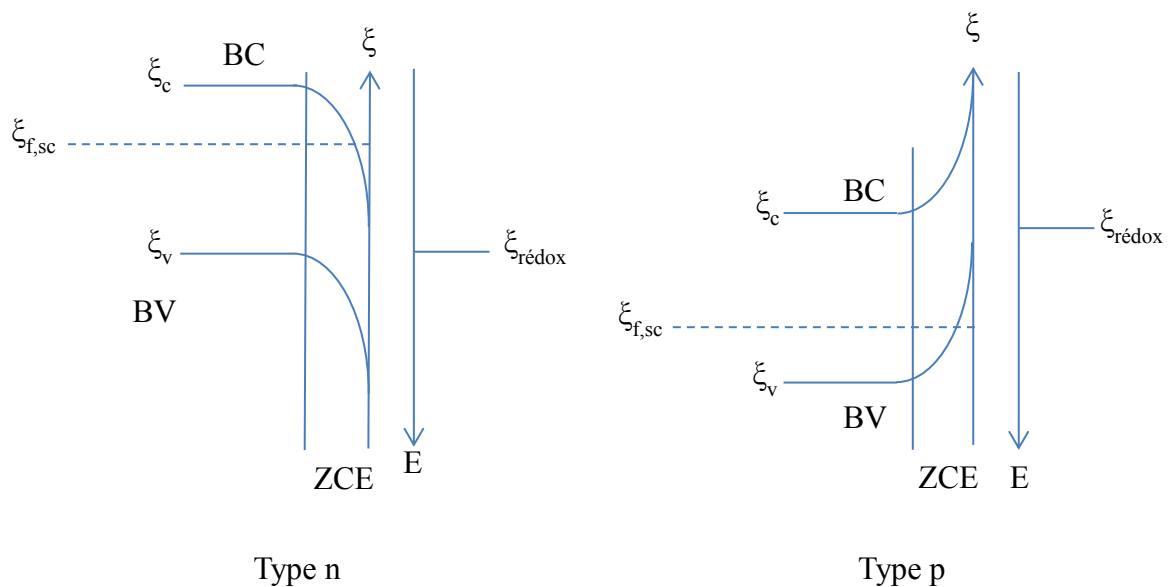


Figure 6 : Courbures de bandes à la surface d'un semiconducteur (de type n et p) en régime d'accumulation.

d) Régime d'inversion.

Ce régime correspond à un enrichissement de la surface en porteurs de charges minoritaires. Néanmoins, ceux-ci restent minoritaires au sein du matériau, la surface est donc dégénérée. Cette situation est obtenue lorsque le niveau de Fermi traverse la bande de porteurs minoritaires (profond appauvrissement de la surface du semiconducteur en porteurs majoritaires). En effet, dans ce cas la quantité de porteurs majoritaires devient inférieure au

nombre de porteurs intrinsèques. Le régime d'inversion intervient si les porteurs minoritaires sont générés en surface. Il intervient lors d'une forte polarisation (type n : $E_{app} \gg E_{ocp}$, type p : $E_{app} \ll E_{ocp}$), lors d'un effet tunnel, d'un phénomène d'avalanche ou d'une injection de charges de l'électrolyte.

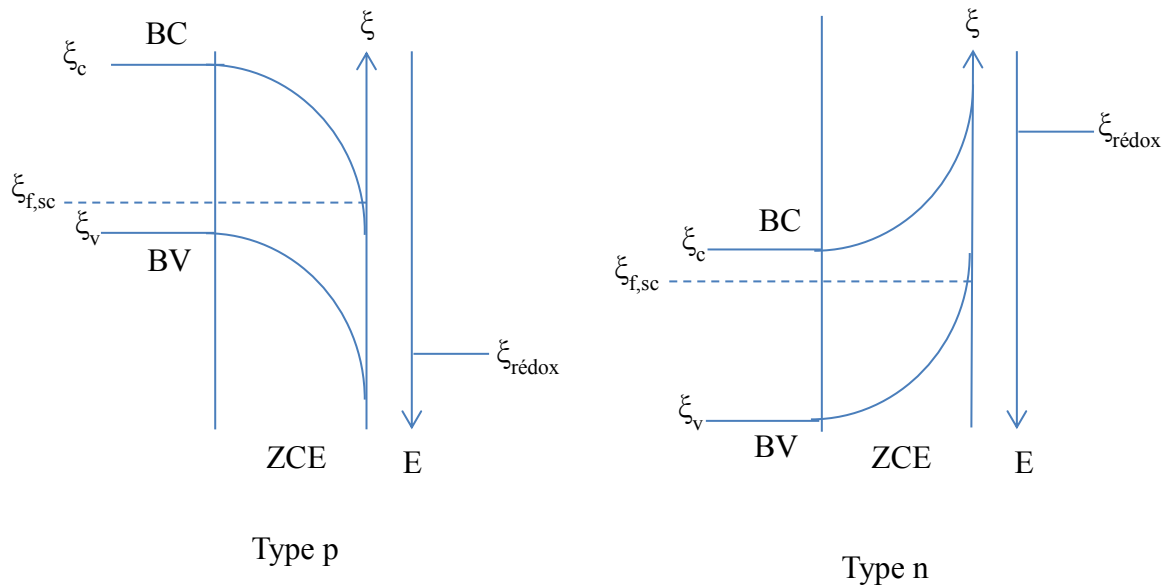


Figure 7 : Courbures de bandes à la surface d'un semiconducteur (de type n et p) en régime d'inversion.

Par voltammétrie cyclique, il est possible de déterminer et de délimiter les régimes présentés précédemment. La figure 8 présente une courbe $J = f(E)$ d'un échantillon de InP dans H_2SO_4 (0,5M) à l'obscurité. L'allure d'une courbe $J = f(E)$ donne une réponse sur l'état de la surface après décapage au brome méthanol (MeOHBr). Nous pouvons séparer cette courbe en trois zones bien distinctes, chacune correspondante à un régime.

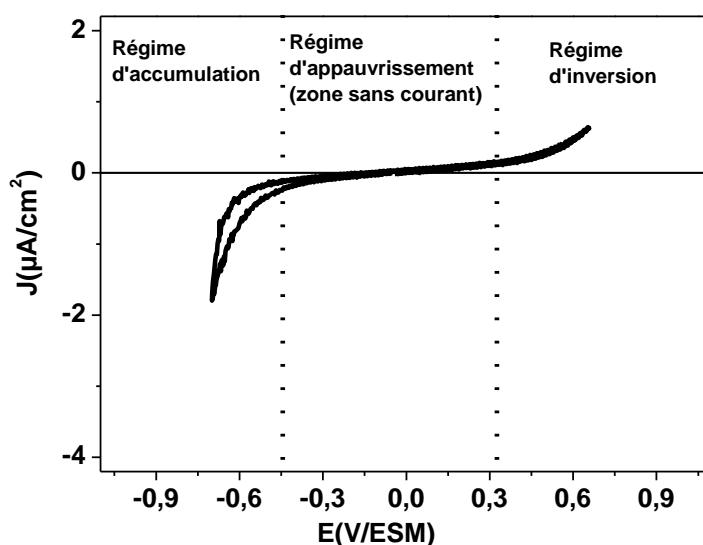


Figure 8: Voltampérogramme sur InP-n (10^{15} atomes/cm³) dans H_2SO_4 (0,5M). Milieu : acide, pH = 0,3 ; $v = 20$ mV/s ; à l'obscurité ; réf. : ESM ; température ambiante.

Le domaine de polarisation dépend du type de dopage et du pH de la solution, il est choisi de façon à ne pas provoquer de réaction faradique à l'interface semiconducteur/électrolyte. La zone d'appauvrissement est caractérisée par un courant pratiquement nul au voisinage du potentiel de repos, cette dernière est également connue sous le nom de zone sans courant. Une surface bien décapée et bien désoxydée, dépourvue d'impureté telle que le dioxygène, présente une zone sans courant très bien définie. Les régimes d'accumulation et d'inversion correspondent aux zones où apparaissent les courants faradiques.

Après avoir présenté le comportement idéal de la jonction semiconducteur/électrolyte et la réponse électrochimique de InP nécessaire pour la détermination des différents régimes, nous allons nous intéresser au comportement de l'électrode de InP de type n en milieu ammoniac liquide à -55°C . Notre étude se limitera aux phénomènes de décomposition des semiconducteurs dans un électrolyte (ici décomposition de InP dans l'ammoniac liquide).

2) Décomposition de InP dans l'ammoniac liquide (NH_3 liq).

Le milieu NH_3 liquide semble être tout à fait adapté pour l'étude la jonction InP / solution électrolytique. En effet, la faible teneur en eau des milieux NH_3 neutre et acide,

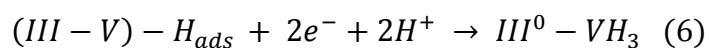
ainsi que la basse température de manipulation sont autant de facteurs favorables à une étude in situ des phénomènes de décompositions. La surface d'une électrode semiconductrice immergée dans un électrolyte peut subir une attaque chimique, électrochimique ou photo-électrochimique. Ces attaques peuvent engendrer soit une dissolution du matériau, soit la formation à la surface de celui-ci d'une couche de composition différente de celle du matériau (oxyde par exemple). Dans la majorité des cas, la corrosion du matériau entraîne la formation d'une nouvelle phase en surface, présentant dans certains cas un diagramme énergétique différent.

Nous allons étudier en premier lieu le phénomène de décomposition cathodique de InP dans l'ammoniac liquide, et enfin le phénomène de décomposition anodique.

a) *Décomposition cathodique.*

La décomposition cathodique est l'une des réactions importantes que peut subir un semiconducteur (en particulier InP) par voie électrochimique. Elle est provoquée par une forte polarisation négative (cas d'un type n en régime d'accumulation ou d'un type p en régime d'inversion voir figure 6 et 7). Elle se produit au cours du dégagement d'hydrogène, en milieux aqueux [59,60], comme en milieux non aqueux [61]. La polarisation négative entraîne la présence des électrons dans la bande de conduction (liaisons anti-liantes), provoquant ainsi un affaiblissement des liaisons entre les atomes, ces derniers (atomes du semiconducteur) par la suite peuvent réagir avec des agents électrophiles en solution (H^+ , NH_4^+ ...). Durant la décomposition cathodique, l'élément le plus électronégatif se dissout en solution sous forme d'ion et l'élément le plus électropositif se dépose en surface sous forme métallique (formation dans le cas InP, d'indium métallique à la surface).

Dans l'ammoniac liquide (à pH acide) comme dans l'eau, au cours de la réduction des protons, on observe par voltampérométrie cyclique, la formation d'un film d'indium métallique à la surface de l'électrode. Ce comportement est absent dans les autres domaines de pH (neutre et basique). Dans ce solvant, il est donc possible de s'affranchir du dégagement de H_2 (en milieu basique ou neutre), ce qui est impossible dans l'eau. Ce n'est donc pas la polarisation qui est le seul paramètre responsable de la décomposition cathodique, mais essentiellement l'interaction H^+ /surface qui fragilise la surface. Seule une petite quantité d'atomes d'hydrogène adsorbés à la surface induit la décomposition cathodique, car la majorité de ceux-ci sert au dégagement d'hydrogène. Or d'après Gerischer [62], le mécanisme de dégagement d'hydrogène nécessite $2 e^-$, cela a conduit à supposer que ce phénomène de décomposition cathodique, nécessite plus de deux électrons ; au minimum 3 électrons.



Il est donc important de préciser que la décomposition cathodique se produit autour des sites d'indium où l'existence d'un complexe hydrogéné, fortement lié au réseau, entraîne une fragilisation du matériau, conduisant ainsi à la décomposition de celui-ci.

Cependant, lorsqu'on effectue une voltampérométrie cyclique sur GaP ou GaAs, la décomposition cathodique n'est jamais observée, et ce quelque soit le milieu. Il semble donc que la décomposition cathodique soit un phénomène spécifique à InP. Le comportement électrochimique des III-V dans l'ammoniac liquide (NH_3 *liq*) basique ou neutre, révèle

l'existence d'une liaison très forte dans le réseau cristallin des III-V, puisqu'en présence de l'électron solvaté aucune décomposition cathodique n'est observée à 218K.

b) Décomposition anodique.

Le phénomène de décomposition anodique est dû aux trous qui interviennent à la surface du matériau. Ceux-ci peuvent venir soit du sein du matériau ou être injectées en surface par une espèce [63,64] redox présente dans l'électrolyte. On peut observer la décomposition anodique dans le cas d'un semiconducteur de type p lorsque l'on se place en régime d'accumulation et en régime d'inversion dans le cas d'un semiconducteur de type n (fig.6 et 7). L'application d'un fort ou faible potentiel anodique respectivement sur un type n et sur un type p, conduit à la création d'un champ électrique dans la zone de charge d'espace, qui favorise la migration des trous du sein du matériau vers la surface.

Au cours de sa thèse, O.seitz [10] a montré par voltammétrie cyclique que lorsque sous éclairage, nous effectuons sur InP-n (fortement dopé) dans l'ammoniac liquide (- 55°C), un balayage vers des potentiels supérieurs au potentiel de repos, il apparaît à partir de + 0,6V/SRE (+ 0,3V/SRE pour InP-p), une croissance rapide du courant anodique, décrivant un pic centré à + 1,3V/SRE. En continuant à polariser vers les potentiels plus élevés, on a dans un premier temps une diminution du courant, puis à partir de + 1,6V/SRE (fin de la zone I), celui-ci croît de nouveau très fortement (zone II).

Lors du balayage retour, le pic anodique n'est plus du tout décrit. Il y'a plus dans un premier temps, une décroissance très nette du courant qui devient quasi nul sur tout le domaine où apparaissait cette vague d'oxydation (figure 9).

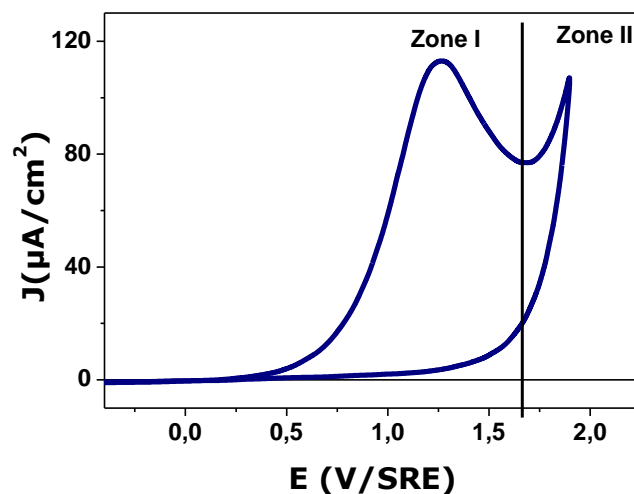


Figure 9: Voltampérogramme de InP-n dans l'ammoniac liquide (-55°C Milieu : acide, $\text{pH} = 1$; $[\text{NH}_4\text{Br}] = 0,1\text{M}$; $v = 20\text{mV/SRE}$, réf : SRE. $T = -55^{\circ}\text{C}$, sous éclairage).

Il a ainsi pu montrer que lors du premier balayage en courant anodique sur la zone I, il y a formation d'un film passivant sur toute la surface du semiconducteur

Au cours de sa thèse A. Eb [65] a étudié la réponse électrochimique de InP dans NH_3 liq pour des potentiels supérieurs à $+1,7\text{V/SRE}$ (zone II). Elle a ainsi pu montrer que dans cette zone une croissance très rapide du courant est observée. En effet, dans ce domaine le phénomène de dissolution continue du semiconducteur est la réaction prépondérante. Lorsque, la densité de courant est maintenue dans la zone II, la dissolution du matériau continue à se faire en profondeur, et majoritairement sur les points d'attaques déjà entamés. Cette anodisation entraîne la formation de couches poreuses de type *t*-CLO (tortuous current line oriented) qui peuvent atteindre jusqu'à $2\text{-}3\mu\text{m}$ de profondeur [5,66]. Il est important de préciser que la dissolution du matériau dans l'ammoniac liquide est différente de celle obtenue en milieu aqueux acide (dissolution stationnaire à $\text{pH}=0$, car les produits de corrosion sont solubles à ce pH) [36]. Par contre, en milieu aqueux basique $\text{pH}=9$, il se forme à la surface de InP un film d'oxyde de type InPO_4 , très stable chimiquement, jouant le rôle de barrière électrique au transfert d'électron de la bande de conduction et au transfert des trous de la bande de valence [38].

3) Interaction acide-base entre InP et NH₃ liquide.

Les transferts de charges entre le semiconducteur et l'électrolyte nécessitent la connaissance des niveaux d'énergies auxquels se font ces derniers, mais également les densités de porteurs de charges (n_s et p_s), disponibles à la surface. Les transferts de charges entre le semiconducteur et la solution se déroulent aux niveaux des bords de bandes en surface correspondant respectivement à ξ_{cs} (avec E_{cs} le potentiel correspondant) dans le cas de la bande de conduction et à ξ_{vs} (avec E_{vs} le potentiel correspondant) pour la bande de valence, et ce quel que soit le potentiel imposé. Contrairement, aux densités de porteurs de charges qui dépendent eux du potentiel imposé, les différentes grandeurs ξ_{cs} (ou E_{cs}), ξ_{vs} (ou E_{vs}), n_s et p_s dépendent d'un seul paramètre : le potentiel de bandes plates : (E_{bp}).

L'adsorption des ions de la solution à la surface du semiconducteur, entraîne la chute de potentiel dans la couche de Helmotz (ΔE_H) :

$$\Delta E_H = \Delta E_{ad} = \frac{Q_{ad}}{C_H} \quad (7)$$

Q_{ad} étant la charge totale adsorbée.

La variation du potentiel de bandes plates dépend de la concentration C des ions adsorbés à la surface du semiconducteur par la formule suivante :

$$E_{bp} = \text{constante} + \frac{2,3RT}{F} \times \log C \quad (8)$$

La charge de surface Q_{ad} dépend de la proportion d'ions présents en solution, elle est donc directement liée au pH du milieu [58,67]. La chute de potentiel dans la zone ou région de Helmholtz défini dans la relation (7) peut donc être liée au pH du milieu par la relation suivante :

$$\Delta E_H = \text{constante} - \frac{2,3RT}{F} \times pH \quad (9)$$

La méthode de détermination de E_{bp} par électrochimie repose essentiellement sur les mesures d'impédance ($C^{-2} = f(E)$) sous obscurité ou sous illumination. Elle consiste à mesurer

l'impédance électrochimique de la jonction dans l'obscurité en fonction du potentiel imposé au semiconducteur, elle repose sur la validité de la relation de Mott-Schottky [68].

a) Détermination du potentiel de bandes plates avec les mesures d'impédances.

L'étude de la jonction SC/Electrolyte dans ce domaine n'est complète que par la connaissance du potentiel de bandes plates E_{bp} . Pour y arriver, nous imposons une tension sinusoïdale de fréquence égale à 1030 Hz à la rampe de potentiel préalablement défini. Elle permet d'accéder au paramètre capacité (C) en fonction du potentiel (E), qui nous donne accès au potentiel de bandes plates E_{bp} . La courbure des bandes peut alors être évaluée au cours de la polarisation de l'interface.

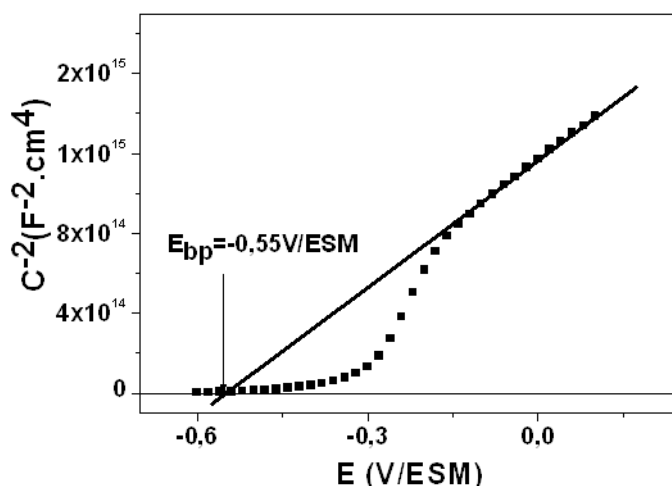


Figure 10: Droites de Mott-Schottky $C^{-2} = f(E)$, sur $InP-n$ (10^{15}) dans H_2SO_4 (0,5M).

Milieu : acide, $pH=0,3$; $v = 20mV/s$; réf. : ESM ; température ambiante.

La figure 10 présente une mesure impédance, caractérisé par une courbe $C^{-2} = f(E)$. Nous observons une variation linéaire de C^{-2} en fonction du potentiel imposé, vérifiant ainsi la loi de Mott-Schottky dans le domaine du régime d'appauvrissement. Le potentiel de bandes plates E_{bp} est obtenu par extrapolation de la droite de Mott-Schottky en $C^{-2} = 0$ sur l'axe des potentiels appliqués (E), ce dernier est égal à - 0,55V/ESM. Celui-ci se trouve dans la zone du régime d'accumulation, plus précisément au niveau de l'apparition du dégagement d'hydrogène (voir figure 8). De nombreuses études ont révélé la dépendance du potentiel de

bandes plates de InP avec le pH de la solution [69,70]. Ces études ont montré que la surface peut présenter un équilibre chimique gouverné par des interactions entre la surface et les espèces H^+ ou OH^- , l'espèce majoritaire sera celle en interaction avec la surface.

En milieu aqueux, le groupe EPI a démontré par un couplage de mesures électrochimique avec des analyses XPS, l'influence du pH, sur la stabilité d'un film d'oxyde mince, formé à la surface de InP. Le maintien de cette fine couche d'oxyde pour des pH basiques, ne permet plus de considérer la valeur de E_{bp} comme étant celle de InP. Par conséquent, sur InP il est impossible d'observer une évolution linéaire de la courbe $E_{bp} = f(pH)$, cette dernière ne suit donc pas une loi Nernstienne en milieu aqueux [69]. La courbe résultante $E_{bp} = f(pH)$, dans le domaine de pH compris entre 0 et 14, est une suite de droite, ainsi lorsque nous traçons la droite des moindres carrés, une droite avec une pente de - 58mV/unité de pH n'est pas observée.

Il est donc très important de travailler sur une surface exempte d'oxyde. La pureté de l'ammoniac liquide ($NH_3 \text{ liq}$) est donc un point essentiel, c'est un milieu où l'absence de trace d'eau peut être envisagée, permettant d'éviter toute formation non contrôlée d'oxydes en surface des semiconducteurs. $NH_3 \text{ liq}$ est l'un des rares solvants non aqueux, où l'eau ne joue pas un rôle déterminant dans la couche d'Helmoltz.

b) Influence du pH de l'ammoniac liquide ($NH_3 \text{ liq}$) sur le potentiel de bandes plates.

Les équilibres acido-basiques de surface, peuvent être étudiés à partir des mesures de capacité interfaciale $C^{-2} = f(E)$ de la jonction SC / $NH_3 \text{ liq}$ en fonction du pH. La désoxydation de chaque échantillon de semiconducteur est une étape indispensable avant chaque mesure de E_{bp} . L'ammoniac liquide est un solvant qui permet d'accéder à des pH extrêmes (33 unités pH). Le pH acide en milieu ammoniac (1 à 3) est obtenu à partir de donneurs fort de protons (NH_4^+), résultant de l'introduction du bromure d'ammonium (NH_4Br), alors que le pH basique (33) dans ce même milieu est obtenu à partir d'une base forte, l'ion amidure (NH_2^-), provenant de l'ajout de potassium métallique soluble dans $NH_3 \text{ liq}$. On obtient ainsi l'évolution de la capacité interfaciale et le potentiel de bandes plates pour les deux pH « limite » dans $NH_3 \text{ liq}$. Quant au milieu neutre, il est généralement obtenu par l'addition d'un sel soluble, tel que le bromure de potassium (KBr), la valeur du pH résultant est de 16,5. Bien que ce pH se situe entre les deux pH extrêmes, de fortes fluctuations de E_{bp} sont constatées.

La dispersion des valeurs de E_{bp} mesurés provient des variations de pH locales à la jonction électrolyte / SC. Il est néanmoins possible de travailler en milieu neutre tamponné, celui-ci est obtenu après ajout d'une solution d'hydroxyde tétraéthyl ammonium, d'eau et/ou de méthanol dans l'ammoniac liquide. Le pH de ce milieu neutre tamponné est égal à 16,5. Cette valeur de pH a aussi été confirmée par la mesure expérimentale du potentiel de bandes plates. Ce milieu tamponné évite les fluctuations de pH à la jonction, la mesure du E_{bp} mesuré est reproductible.

Les valeurs expérimentales de E_{bp} s'alignent sur une droite adoptant un comportement Nernstien sur tout le domaine de pH. En effet, pour une température expérimentale thermostatée à -50°C , la pente par unité de pH est de -44mV [3]. Contrairement, aux résultats obtenus en milieu aqueux, InP-n se comporte comme une véritable électrode de pH dans $\text{NH}_3 \text{ liq}$ et ceci sur tout le domaine de pH offert par ce solvant. Ce résultat est probablement dû à l'absence d'oxyde en surface qui pourrait perturber ces équilibres acido-basiques de surface, comme c'est le cas en milieu aqueux. Cela laisse supposer l'existence de sites stables à la surface de InP capable d'échanger des protons dans la couche d'Helmholtz, siège de véritables équilibres acido-basiques de surface uniquement gouvernés par les molécules d'ammoniac.

Ce résultat est majeur, car contrairement au milieu aqueux, il démontre que le support chimique de l'équilibre acido-basique est constant dans $\text{NH}_3 \text{ liq}$. Ces équilibres rappellent qu'il existe de fortes interactions entre les protons et la surface de InP. Quel que soit le pH dans l'ammoniac liquide, des variations Nernstiennes de E_{bp} en fonction du pH sont observées en fonction de la nature de l'oxyde. Ces droites s'écartent alors de celle obtenue sur une surface « nue » exempte d'oxyde. Néanmoins, les deux types de surface conduisent à un excellent équilibre acido-basique. Les deux surfaces peuvent répondre aux protons dans l'ammoniac liquide.

Puisque, sur une surface de InP préalablement oxydée, nous observons une variation Nernstienne sur toute la gamme de pH dans $\text{NH}_3 \text{ liq}$, nous pouvons également affirmer d'après l'étude des courbes $E_{bp} = f(\text{pH})$, faite sur des échantillons de InP oxydés que les oxydes sont stables dans l'ammoniac liquide [9].

Références :

- [1] l'Usine Nouvelle. <http://www.usinenouvelle.com/article/le-iii-v-lab-berceau-de-l-electronique-strategique.N239384>.
- [2] Semi-conducteur Industrie <http://fr.wikipedia.org/wiki/Semi-conducteur#Industrie> .
- [3] Gonçalves, a.-M.; Mathieu, C.; Herlem, M.; Etcheberry, A. *Electrochim. Acta* **2010**, *55*, 7413–7418.
- [4] Gonçalves, a.-M.; Mathieu, C.; Etcheberry, A. *J. Electrochem. Soc.* **2012**, *159*, C97.
- [5] Eb, A.; Gonçalves, A.-M.; Santinacci, L.; Mathieu, C.; Etcheberry, A. *Comptes Rendus Chim.* **2008**, *11*, 1023–1029.
- [6] Gonçalves, a.-M.; Mathieu, C.; Herlem, M.; Etcheberry, A. *Electrochim. Acta* **2010**, *55*, 7413–7418.
- [7] Goncalves, a.-M.; Mathieu, C.; Herlem, M.; Etcheberry, A. *J. Electroanal. Chem.* **1997**, *420*, 25–29.
- [8] Gonçalves, a.-M.; Mathieu, C.; Herlem, M.; Etcheberry, A. *J. Electroanal. Chem.* **1999**, *462*, 88–96.
- [9] Gonçalves, A.-M.; Simon, N.; Mathieu, C.; Etcheberry, A. *Comptes Rendus Chim.* **2008**, *11*, 1037–1042.
- [10] Thèse de doctorat de Seitz, O. "Comportement anodique des semiconducteurs III-V dans l'ammoniac liquide," Versailles Saint-Quentin-en-Yvelines, 2004.
- [11] Gonçalves, a.-M.; Seitz, O.; Mathieu, C.; Herlem, M.; Etcheberry, A. *Electrochem. commun.* **2008**, *10*, 225–228.
- [12] Structure cristalline des matériaux III-V <http://www.polytech-lille.fr/cours-transistor-effet-champ/hemt/Hemtc1b1.htm>.
- [13] Chelikowsky, J.; Cohen, M. *Phys. Rev. B* **1976**, *14*, 556–582.
- [14] Laval, S. In *Optoélectronique (Volume 1)*; EDP Sciences: Les Ulis, France, 1990; Vol. 1, pp. 35–68.
- [15] Viktorovitch, P. *Rev. Phys. Appliquée* **1990**, *25*, 895–914.
- [16] Mitchell, C. E. J.; Hill, I. G.; McLean, A. B.; Lu, Z. H. *Appl. Surf. Sci.* **1996**, *104-105*, 434–440.
- [17] Preobrajenski, A. B.; Gebhardt, R. K.; Uhlig, I.; Chassé, T. *Surf. Sci.* **2001**, *481*, 1–12.
- [18] Tian, S.; Wei, Z.; Li, Y.; Zhao, H.; Fang, X.; Tang, J.; Fang, D.; Sun, L.; Liu, G.; Yao, B.; Ma, X. *Mater. Sci. Semicond. Process.* **2014**, *17*, 33–37.
- [19] Chen, W. D.; Li, X. Q.; Duan, L. H.; Xie, X. L.; Cui, Y. D. *Appl. Surf. Sci.* **1996**, *100-101*, 592–595.

- [20] Gendry, M.; Durand, J.; Cot, L. *Thin Solid Films* **1987**, *150*, 347–356.
- [21] Descouts, B.; Durand, J.; Cot, L.; Post, G.; Scavenec, A. *Thin Solid Films* **1985**, *131*, 139–148.
- [22] Gendry, M.; Durand, J.; Cot, L.; Hollinger, G. *Thin Solid Films* **1987**, *149*, 313–324.
- [23] Gendry, M.; Durand, J.; Cot, L.; Hollinger, G. *Thin Solid Films* **1988**, *162*, 223–234.
- [24] Clark, D. T.; Fok, T.; Roberts, G. G.; Sykes, R. W. *Thin Solid Films* **1980**, *70*, 261–283.
- [25] Bergignat, E.; Hollinger, G.; Robach, Y. *Surf. Sci.* **1987**, *189-190*, 353–361.
- [26] Schwartz, G. . *Thin Solid Films* **1983**, *103*, 3–16.
- [27] Wilmsen, C. W. *Thin Solid Films* **1976**, *39*, 105–117.
- [28] Besland, M.-P.; Louis, P.; Robach, Y.; Joseph, J.; Hollinger, G.; Gallet, D.; Viktorovitch, P. *Appl. Surf. Sci.* **1992**, *56-58*, 846–854.
- [29] Robach, Y.; Gagnaire, A.; Joseph, J.; Bergignat, E.; Hollinger, G. *Thin Solid Films* **1988**, *162*, 81–88.
- [30] Kamimura, K.; Suzuki, T.; Kunioka, A. *J. Appl. Phys.* **1980**, *51*, 4905.
- [31] Clark, D. T.; Fok, T. *Thin Solid Films* **1989**, *78*, 271–278.
- [32] Ishii, H.; Hasegawa, H.; Ishii, A.; Ohno, H. *Appl. Surf. Sci.* **1989**, *41-42*, 390–394.
- [33] Salvi, M.; Favennec, P. N.; L'Haridon, H.; Pelous, G. P. *Thin Solid Films* **1982**, *87*, 13–16.
- [34] thèse de doctorat de Ngoc-Chang QUACH-VU "Croissance et Caractérisation D'Oxydes Minces Photogénérés Electrochimiquement sur n-InP," Université de Versailles Saint-Quentin-En-Yvelines, 2005.
- [35] Simon, N.; Gérard, I.; Vigneron, J.; Etcheberry, A. *Thin Solid Films* **2001**, *400*, 134–138.
- [36] Preusser, S.; Herlem, M.; Etcheberry, A.; Jaume, J. *Electrochim. Acta* **1992**, *37*, 289–295.
- [37] Simon, N.; Gerard, I.; Mathieu, C.; Etcheberry, A. *Electrochim. Acta* **2002**, *47*, 2625–2631.
- [38] Simon, N.; Santinacci, L.; Decorse-Pascanut, C.; Jaskierowicz, S.; Etcheberry, A. *Comptes Rendus Chim.* **2008**, *11*, 1030–1036.
- [39] Hirota, Y. *J. Appl. Phys.* **1982**, *53*, 5037.
- [40] Hecht, J.-D.; Frost, F.; Sidorenko, A.; Hirsch, D.; Neumann, H.; Schindler, A.; Krasnikow, S.; Zhang, L.; Chassé, T. *Solid. State. Electron.* **2003**, *47*, 413–418.
- [41] Pan, J. S.; Wee, a T. S.; Huan, C. H. a; Tan, H. S.; Tan, K. L. *J. Phys. D. Appl. Phys.* **1996**, *29*, 2997–3002.

- [42] Suzuki, Y.; Kumano, H.; Tomota, W.; Sanada, N.; Fukuda, Y. *Appl. Surf. Sci.* **2000**, 162-163, 172-177.
- [43] Hecht, J.-D.; Frost, F.; Chassé, T.; Hirsch, D.; Neumann, H.; Schindler, A.; Bigl, F. *Appl. Surf. Sci.* **2001**, 179, 196-202.
- [44] Kamimura, K.; Takase, Y.; Onuma, Y.; Kunioka, A. *Appl. Surf. Sci.* **1989**, 41-42, 443-446.
- [45] Ould-Metidji, Y.; Bideux, L.; Matolin, V.; Gruzza, B.; Robert, C. *Vacuum* **2001**, 63, 229-232.
- [46] Petit, M.; Ould-Metidji, Y.; Robert, C.; Bideux, L.; Gruzza, B.; Matolin, V. *Appl. Surf. Sci.* **2003**, 212-213, 601-606.
- [47] Petit, M.; Baca, D.; Arabasz, S.; Bideux, L.; Tsud, N.; Fabik, S.; Gruzza, B.; Chab, V.; Matolin, V.; Prince, K. C. *Surf. Sci.* **2005**, 583, 205-212.
- [48] thèse de Mattieu Petit "Etude par spectroscopies électroniques de la nitruration du phosphore d'indium," 2004.
- [49] Soukiassian, P.; Starnberg, H. I.; Kendelewicz, T. *Appl. Surf. Sci.* **1989**, 41-42, 395-401.
- [50] Starnberg, H. I.; Soukiassian, P.; Kendelewicz, T. *Surf. Sci.* **1992**, 269-270, 915-919.
- [51] Soukiassian, P.; Starnberg, H. I.; Kendelewicz, T. *Appl. Surf. Sci.* **1992**, 56-58, 772-776.
- [52] Seitz, O.; Mathieu, C.; Gonçalves, A.-M.; Herlem, M.; Etcheberry, A. *J. Electrochem. Soc.* **2003**, 150, E461.
- [53] Gonçalves, A.-M.; Mézailles, N.; Mathieu, C.; Le Floch, P.; Etcheberry, A. *Chem. Mater.* **2010**, 22, 3114-3120.
- [54] Guyomard, D.; Herlem, M.; Mathieu, C.; Miossec, C.; Sculfort, J.-L. *J. Electroanal. Chem. Interfacial Electrochem.* **1982**, 138, 435-442.
- [55] Guyomard, D.; Herlem, M.; Mathieu, C.; Sculfort, J. L. *J. Electroanal. Chem. Interfacial Electrochem.* **1987**, 216, 101-114.
- [56] Guyomard, D.; Mathieu, C.; Herlem, M. *J. Electroanal. Chem. Interfacial Electrochem.* **1988**, 246, 29-42.
- [57] Gonçalves, A.-M.; Mathieu, C.; Herlem, M.; Etcheberry, A. *J. Electroanal. Chem.* **1999**, 477, 140-145.
- [58] thèse de doctorat de D.Guyomard. "Intérêt de l'ammoniac liquide et de milieux apparentés pour l'étude fondamentale de photo-électrodes semi-conductrices", Université paris 6, 1985.
- [59] Vigneron, J.; Herlem, M.; Khoumri, E. ; Etcheberry, A. *Appl. Surf. Sci.* **2002**, 201, 51-55.
- [60] Weng, Z.; Liu, A.; Liu, Y.; Luo, H.; Xu, F.; Liang, X.; Du, G. *Microelectronics J.* **2007**, 38, 1191-1195.

- [61] Etcheberry, A. *J. Electrochem. Soc.* **1997**, *144*, 928.
- [62] Gerischer, H.; Müller, N.; Haas, O. *J. Electroanal. Chem. Interfacial Electrochem.* **1981**, *119*, 41–48.
- [63] Etcheberry, A.; Gautron, J.; Khoumri, E. M.; Sculfort, J. L. *J. Electroanal. Chem. Interfacial Electrochem.* **1990**, *283*, 177–186.
- [64] Etcheberry, A.; Fotouhi, B.; Gautron, J.; Pelletier, S.; Sculfort, J. L. *J. Electroanal. Chem. Interfacial Electrochem.* **1989**, *269*, 351–359.
- [65] thèse de doctorat de Eb, A. Le rôle de la chimie interfaciale sur la porosification anodique de InP-n dans l'ammoniac liquide., Université de Versailles Saint-Quentin en Yvelines, 2009, Vol. 204.
- [66] Gonçalves, A.-M.; Santinacci, L.; Eb, A.; David, C.; Mathieu, C.; Herlem, M.; Etcheberry, A. *Phys. status solidi* **2007**, *204*, 1286–1291.
- [67] Sharon, M.; Sinha, A. *Electrochim. Acta* **1983**, *28*, 1063–1066.
- [68] Gomes, W. P.; Cardon, F. *Prog. Surf. Sci.* **1982**, *12*, 155–215.
- [69] Iranzo-Marín, F.; Debiemme-Chouvy, C.; Herlem, M.; Sculfort, J.-L.; Etcheberry, A. *J. Electroanal. Chem.* **1994**, *365*, 283–287.
- [70] Mathieu, C.; Etcheberry, A.; Herlem, M.; Iranzo-Marín, F.; Liang, J.; Sculfort, J.-L. *Electrochim. Acta* **1993**, *38*, 781–786.

Méthodologie de croissance du film de polyphosphazène par voie électrochimique sur InP

Dans le chapitre précédent nous avons montré divers procédés de passivation du phosphore d'indium. La passivation a pour but de stabiliser les propriétés de surfaces et d'interfaces en vue de diminuer voire d'éliminer toute perturbation ou transformation dans le temps (oxydation à l'air) de la surface d'un semiconducteur. Lorsque celle-ci est réussie la surface obtient alors les propriétés requises pour un fonctionnement optimal, facilitant ainsi l'intégration du matériau dans des dispositifs optoélectroniques et/ou microélectroniques attractifs (diodes électroluminescentes, diodes RF, diodes laser...) [1].

Face à un tel enjeu, l'équipe EPI de l'Institut Lavoisier de Versailles a choisi de s'intéresser au challenge qu'offre la passivation des III-V. L'équipe travaille sur la passivation de la surface de InP par voie électrochimique dans l'ammoniac liquide (-55°C). Le choix de l'électrochimie comme méthode pour la passivation, provient de l'avantage offert par cette technique sur le contrôle des échanges de charges au cours du processus de passivation.

La maîtrise et la connaissance du comportement électrochimique en milieu aqueux des III-V [2–5], couplées à une expertise de la chimie et de l'électrochimie dans l'ammoniac liquide, ont permis au groupe EPI d'entamer l'étude du comportement anodique des semiconducteurs III-V dans ce solvant. L'ammoniac liquide contrairement aux autres milieux non aqueux offre la possibilité de travailler dans un milieu complètement exempt d'eau (NH₃ liquide de qualité électronique). Dans la suite de ce manuscrit de thèse l'ammoniac liquide (-55°C) sera notée NH₃ *liq.*

Durant sa thèse soutenue en 2004 [6], Oliver Seitz a obtenu les premiers résultats sur la réponse anodique des III-V en particulier celles de GaAs et de InP, dans l'ammoniac liquide (-55°C). Il a réussi à mettre en évidence par voltammétrie cyclique un comportement très original de ces derniers dans NH₃ *liq.*, différent de celui observé en milieu aqueux [7] au cours de leur oxydation. En effet, ses travaux ont révélé un phénomène de passivation anodique sur InP et GaAs, de types n et p [8]. Le comportement anodique des deux semiconducteurs génère la formation d'un film passivant. Néanmoins, le composé passivant obtenu sur GaAs est instable, rendant sa caractérisation *ex situ* impossible [9], ce qui n'est pas le cas de celui présent sur InP, dont la stabilité à l'air a permis son analyse. Les analyses XPS ont révélé la composition chimique de ce film passivant : il s'agit d'un composé de type phosphazène «—P=N », dont l'épaisseur est inférieure à 10nm. Ces résultats ont donné lieu à l'ébauche d'un mécanisme de formation du film, basée sur une oxydation concomitante du solvant et du semiconducteur. La nitruration de la surface après le traitement anodique prouve le rôle majeur du solvant (unique source d'azote) dans la formation du film. Ces travaux ont

également montré pour des polarisations supérieures à + 2V/SRE, l'apparition d'un phénomène de dissolution du matériau entraînant la formation de pores.

Ce résultat a permis l'étude de la porosification anodique des semiconducteurs III-V, dans l'ammoniac liquide. Cette étude a donné lieu au sein de l'équipe à la thèse de Alexandra Eb soutenue en 2009 [10]. Elle a étudié le comportement électrochimique des III-V dans $\text{NH}_3 \text{ liq}$ par chronopotentiométrie (mode galvanostatique) pour des traitements anodiques à haute densité de courant ($J \approx 40 \text{ mA/cm}^2$). Durant ce travail de thèse la formation du film passivant s'est révélé être la phase initiatrice de la formation de ces structures poreuses sur InP de type n. La présence du film stabilise la surface, rendant possible son analyse *ex situ* (MEB, XPS et de photoluminescence) [11,12]. La réponse électrochimique galvanostatique présente deux types d'oscillations en fonction du temps : des macro-oscillations (mHz) et micro-oscillations (Hz). Aux macro-oscillations sont associées la dissociation des structures poreuses de la matrice. En effet, pour des densités de courant de l'ordre de quelques mA/cm^2 , la formation de multicouches poreuses d'épaisseur maximale de 2-3 μm est observée. L'évacuation de la matière contenue dans les pores est relative aux micro-oscillations. L'évaporation de l'ammoniac et la récupération des sels dissous en milieu acide sulfurique ont permis la détermination du mécanisme de dissolution de InP dans $\text{NH}_3 \text{ liq}$, à savoir un mécanisme à 6 trous. Ces travaux ont ainsi pu mettre en évidence la polymérisation du film de type polyphosphazène dans le phénomène de porosification anodique de InP dans l'ammoniac liquide, donnant ainsi lieu à des structures poreuses inédites.

La stabilité et la très bonne couverture du film en surface offre une multitude d'opportunités d'études du comportement des III-V. Le groupe a réussi la première fonctionnalisation des III-V en complexant des ions Pt^{2+} avec les groupes amino du film, et ce sans oxyder InP [13]. Pour pouvoir étendre la formation de ce film à d'autres matériaux, une connaissance du mécanisme de formation de ce composé sur InP est nécessaire. C'est dans ce cadre qu'interviennent mes travaux de thèse.

Ce travail de thèse a pour ambition de suivre « pas à pas » la formation électrochimique de ce film passivant. De nombreux outils électrochimiques sont mis au service de cette recherche. La voltammétrie cyclique, le mode galvanostatique à faible densité de courant ($J < 1 \mu\text{A/cm}^2$), le mode potentiostatique, les mesures de capacité interfaciale et l'évolution du potentiel de repos sont au cœur du suivi électrochimique de la formation du film. L'originalité de ces travaux réside sur le couplage de **ces caractérisations électrochimiques *in situ*** avec des analyses *ex situ* par **XPS** tout au long du traitement anodique dans l'ammoniac liquide. L'accès à des échantillons à faible taux de dopage

(10^{15} atomes/cm³) de hautes qualités, offre la possibilité d'étudier le phénomène de passivation sur une plus large gamme de potentiel que celle offerte par les échantillons fortement dopés (10^{18} atomes/cm²). Nous pouvons ainsi étendre l'étude à des potentiels ($E > 1,6\text{V/SRE}$) proches de ceux étudiée par A. Eb [10], sans être gêné par la réaction de porosification du matériau.

L'objectif de ce chapitre est donc de comprendre le mécanisme de formation du film à la surface de InP. Un couplage de mesures électrochimiques effectuées au cours du traitement anodique avec des analyses chimiques de surface par XPS, est primordial pour comprendre le mécanisme de formation de ce film. Les résultats obtenus vont permettre de déterminer les processus électrochimiques « limitants » durant l'anodisation (transfert de charge, adsorption, diffusion, ...).

I. Etude de la formation du film par voltammétrie cyclique sous éclaircissement.

1) Etude par voltammétrie cyclique de la réponse en courant anodique d'une électrode de InP-n fortement dopé (10^{18} atomes/cm³) : influence du milieu.

L'étude de la réponse électrochimique par voltammétrie cyclique d'une électrode de InP à l'obscurité est incontournable. En effet, l'allure de la courbe intensité-potential donne des informations sur l'état de surface du semiconducteur. Il est important de préciser qu'en présence d'oxyde insoluble les transferts de charge entre le semiconducteur et l'électrolyte sont restreints [14]. L'absence d'oxyde à la surface de l'électrode est donc nécessaire pour toute étude du comportement électrochimique de InP. Une surface bien décapée au MeOH/Br₂ (2% de Br₂) et bien désoxydée dans une solution de HCl (2M), présente par voltammétrie cyclique une zone sans courant (régime d'appauvrissement) bien définie. Nous avons choisi de comparer les réponses électrochimiques d'une surface de InP dans deux électrolytes différents respectivement H₂SO₄ (0,5M) et NH₃ *liq.* La comparaison s'effectue avec le milieu aqueux puisqu'il s'agit du solvant dans lequel les comportements électrochimiques des III-V sont largement étudiés [15–19]. L'étude du comportement anodique de InP dans ces deux solvants, donne de précieuses informations sur les interfaces semiconducteur/électrolyte. En effet, l'étude par voltammétrie cyclique ($J = f(E)$) d'une surface de InP parfaitement désoxydée, permet de déterminer les domaines de transfert de charges faradiques (régime d'inversion et d'accumulation) et capacitifs (régime d'appauvrissement). Les courbes $J = f(E)$ et les mesures de capacité interfaciale ($C^{-2} = f(E)$) à l'obscurité, permettent de prévoir ou d'interpréter les réactions de transfert de charges à l'interface, fournissant ainsi une excellente « carte d'identité » du semiconducteur (potentiel de bandes plates, position des bandes d'énergies...). Les réponses électrochimiques d'une surface de InP par voltammétrie cyclique et par mesures d'impédance dans l'obscurité constituent la première phase exploratrice de l'interface InP / électrolyte.

a) Réponse en courant anodique à l'obscurité et caractérisation in situ de l'électrode.

L'étude porte sur la réponse électrochimique des électrodes de InP-n fortement dopés (10^{18} atomes/cm³) en milieu aqueux acide ($[\text{H}_2\text{SO}_4] = 0,5\text{M}$, $\text{pH} = 0,3$) et en milieu l'ammoniac liquide ($[\text{NH}_4\text{Br}] = 0,1\text{M}$, $\text{pH} = 1$). Dans la suite de ce travail, nous désignerons les échantillons InP-n (10^{18} atomes/cm³) par l'abréviation « 10^{18} ». La figure 1 montre deux courbes intensité-potentiel ($J = f(E)$) enregistrées, dans les deux solvants à l'obscurité. À densité de courant identique, le domaine sans courant s'étend sur 1V dans $\text{NH}_3 \text{ liq}$, alors qu'il est de 650mV en milieu aqueux. Ce comportement est vérifié par mesure de Mott-Schottky.

Les courbes $C^{-2} = f(E)$, caractérisées par les droites de Mott-Schottky sont effectuées dans le domaine de potentiel, correspondant au régime d'appauvrissement à une fréquence fixe de 1030Hz. Ces dernières permettent de déterminer le potentiel de bandes plates (E_{bp}) de InP-n dans chacun de ces milieux. L'extrapolation des droites de Mott-Schottky, pour $C^{-2} = 0$ sur l'axe des potentiels (E) permet de déduire E_{bp} , sa valeur en milieu aqueux est de - 0,83V/ESM et elle est de - 0,93V/SRE en milieu $\text{NH}_3 \text{ liq}$ acide (figure insérée 1.a et 1.b) [20,21]. À densité de courant identique ($J = - 3,7\mu\text{A}/\text{cm}^2$), la courbure de bandes ($|E - E_{\text{bp}}|$) en milieu aqueux est de +0,13V, alors que cette dernière est de + 0,43V en milieu $\text{NH}_3 \text{ liq}$. La réduction des protons sur InP-n s'effectue donc avec une surtension dans $\text{NH}_3 \text{ liq}$ [9,22].

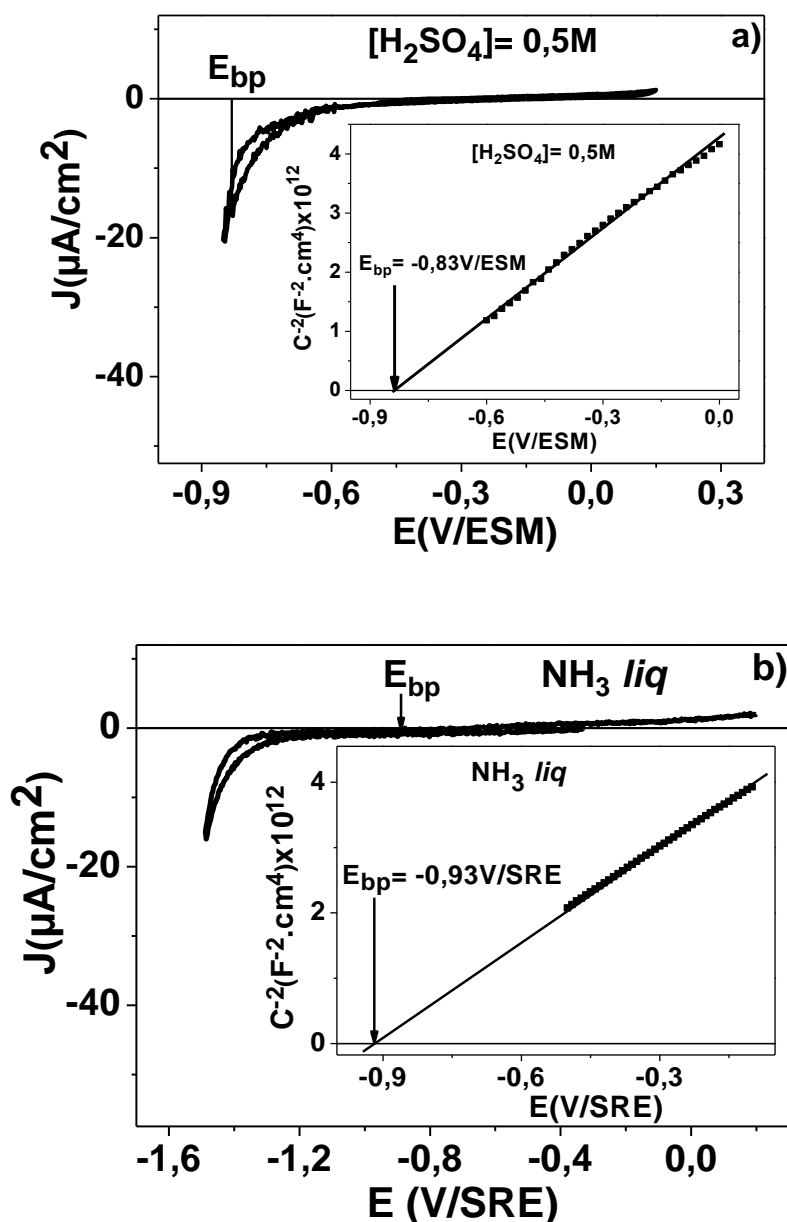


Figure 1 : (a) Voltampérogramme sur « 10^{18} » dans H_2SO_4 (0,5M). Milieu : acide, pH = 0,3 ; $v = 20mV/s$; à l'obscurité ; réf : ESM ; Température ambiante. (b) Voltampérogramme sur « 10^{18} » dans l'ammoniac liquide. Milieu : acide, pH = 1 ; $[NH_4Br] = 0,1M$; $v = 20mV/s$; réf : SRE ; $T = -55^\circ C$. Figure insérée : Courbes $C^2 = f(E)$ d'une électrode « 10^{18} » à l'obscurité dans H_2SO_4 (0,5M) (a) et dans NH_3 liq (b). Milieu : acide, pH = 1 ; $[NH_4Br] = 0,1M$; $v = 20mV/s$; réf : SRE ; $T = -55^\circ C$, à l'obscurité.

La pente de la courbe de Mott-Schottky permet de remonter à la quantité de dopants présents dans le semiconducteur, grâce aux relations suivantes :

$$\frac{1}{C^2} = a \times \left(E - E_{bp} - \frac{k_B T}{q} \right) \quad (1)$$

Avec :

E : Potentiel appliqué.

E_{bp} : Potentiel de bandes plates.

et :

$$a = \frac{2}{\epsilon_0 \times \epsilon \times q \times N_d \times s^2} \quad (2)$$

Le terme $\frac{k_B T}{q}$ vaut respectivement 19mV à - 55°C et 25mV à température ambiante, celui-ci est donc négligeable devant les autres valeurs de potentiel.

ϵ : Constante diélectrique du semiconducteur par rapport à ϵ_0 : 12,5

ϵ_0 : Permittivité du vide = $8,854 \times 10^{-14} \text{ F.cm}^{-1}$

q : Charge d'un électron = $1,6 \times 10^{-19} \text{ C}$

N_d : Concentration des dopants (porteurs de charges majoritaires)

s : Surface du semiconducteur

La relation (2) permet d'accéder au taux de dopage de l'électrode. Ce dernier est égal à $2,3 \times 10^{18} \text{ atomes/cm}^3$ en milieu aqueux et à $4,2 \times 10^{18} \text{ atomes/cm}^3$ en milieu $\text{NH}_3 \text{ liq.}$ Les mesures d'impédances obtenues sont très reproductibles, et indépendantes de l'électrolyte utilisé. Le taux de dopage obtenu expérimentalement est très proche de celui donné par le fabricant de wafers ($3,5 \times 10^{18} \text{ atomes/cm}^3$). La stabilité de l'interface InP—n/ électrolyte a ainsi pu être confirmée et ceci quel que soit le milieu dans lequel a été effectué les mesures d'impédance. Les valeurs de E_{bp} indiquées précédemment sont prises comme référence pour l'état initial de la surface des « 10^{18} » parfaitement désoxydée. Dans la suite de ce travail, l'analyse des mesures de capacité sera considérée comme un outil d'information *in situ* des modifications subies par la surface au cours des traitements anodiques dans les deux milieux réactionnels.

b) Réponse en courant anodique sous éclaircissement des électrodes « 10¹⁸ » et caractérisation in situ après anodisation : Influence du milieu.

Les comportements électrochimiques des « 10¹⁸ » en milieu aqueux acide (avec pH = 0,3 pour [H₂SO₄] = 0,5M) et en milieu NH₃ *liq* à pH= 1 ([NH₄Br] = 0,1M) sous éclaircissement, sont abordés dans cette partie sous deux aspects. Le premier est basé sur une étude par voltammétrie cyclique de la réponse en courant anodique de InP—n sous éclaircissement dans les deux milieux. Le second aspect est axé sur les caractérisations *in situ* (courbes $C^{-2} = f(E)$, et suivi de l'évolution du potentiel de repos (E_{ocp})) à l'obscurité, des électrodes ayant subi le traitement anodique sous éclaircissement dans les deux milieux.

b.1) Réponse en courant anodique des « 10¹⁸ » sous éclaircissement : Influence du milieu.

L'influence de l'éclaircissement sur la réponse électrochimique d'un semiconducteur de type n est un paramètre important pour la compréhension des mécanismes réactionnels mis en jeu au cours de son anodisation. En effet, l'adsorption des photons par le semiconducteur conduit à la création de paires électron-trou, entraînant une augmentation considérable de la densité de porteurs de charges minoritaires. Nous étudions dans cette sous partie par voltammétrie cyclique le comportement électrochimique de InP-n en milieu acide, dans deux solvants distincts H₂SO₄ (0,5M) et NH₃ *liq*).

La figure 2 présente l'influence de l'éclaircissement sur la réponse électrochimique des « 10¹⁸ » en fonction du milieu (aqueux : H₂SO₄ (0,5M) et ammoniac : NH₃ *liq*). Nous observons que l'éclaircissement induit l'apparition rapide d'un courant anodique. En effet, ce dernier apparait à des potentiels beaucoup plus faibles que celui observé sur la courbe $J = f(E)$ faite sous obscurité. L'influence de l'éclaircissement sur la réponse en courant (J quasi nul lorsque l'éclaircissement est coupé) suggère que le courant anodique observé est essentiellement du photocourant. Néanmoins, l'allure des voltampérogrammes reste très différente dans les deux solvants.

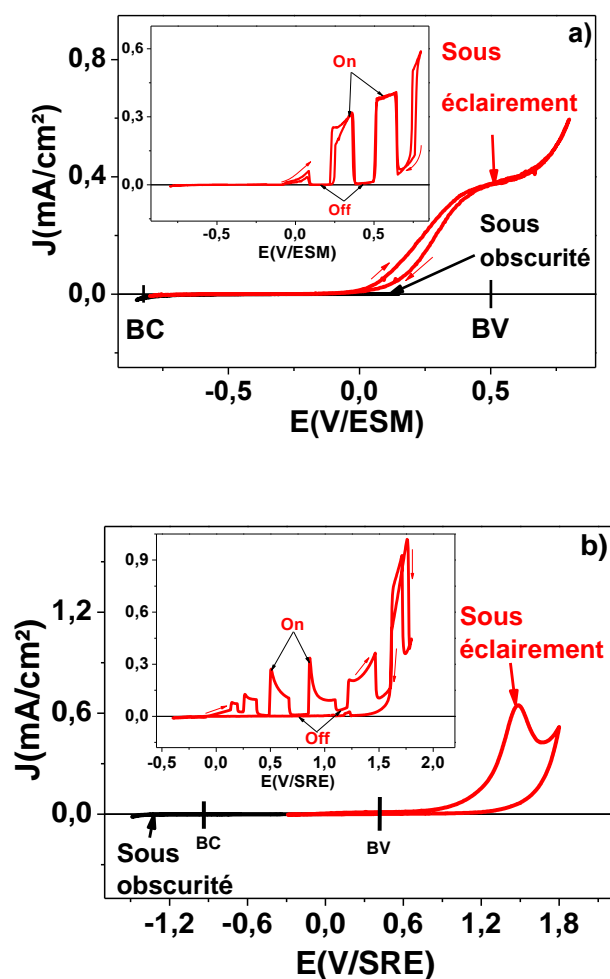


Figure 2 : (a) Voltampérogrammes sur « 10^{18} » dans H_2SO_4 (0,5M) sous éclairement (en rouge) et à l'obscurité (en noir). Milieu : acide, $pH = 0,3$; $v = 20mV/s$; réf : ESM ; température ambiante. (b) Voltampérogrammes sur « 10^{18} » dans l'ammoniac liquide sous éclairement (en rouge) et à l'obscurité (en noir). Milieu : acide, $pH=1$; $[NH_4Br] = 0,1M$; $v = 100mV/s$; réf : SRE ; $T = - 55^\circ C$. Figure insérée : (a) Voltampérogramme sur « 10^{18} » dans H_2SO_4 (0,5M): influence de l'éclairement sur l'allure de la réponse en courant. Milieu : acide, $pH=0,3$; $v = 20mV/s$; réf. : ESM ; température ambiante. (b) Voltampérogramme sur « 10^{18} » dans l'ammoniac liquide : influence de l'éclairement sur la réponse en courant (en rouge). Milieu : acide, $pH=1$; $[NH_4Br] = 0,1M$; $v = 20mV/s$; réf. : SRE ; $T = - 55^\circ C$.

Lors de l'anodisation sous éclairement, la forte présence de porteurs minoritaires à la surface de InP entraîne un transfert de charges entre le semiconducteur et la solution, donnant lieu à l'apparition d'un photocourant (J^*), celui-ci s'exprime de la façon suivante [23] :

$$J^* = e \times \Phi_0 \times \eta = e \times \Phi_0 \times \left[1 - \frac{\exp(-\alpha W)}{1 + \alpha L} \right] \quad (3)$$

Avec :

η : rendement quantique (≤ 1)

W : Épaisseur de la zone de charge d'espace (μm).

α : Coefficient d'adsorption (μm^{-1}).

L : Longueur de diffusion des porteurs minoritaires (ici h^+).

Φ_0 : flux de photons incidents.

En milieu aqueux, le photocourant apparaît dans la zone d'appauvrissement à un potentiel proche de +0V/ESM. L'évolution de ce photocourant peut être subdivisée en trois domaines :

- 1^{er} domaine : compris entre +0V/ESM et +0,5V/ESM, dans cette zone le photocourant croît très rapidement en fonction du potentiel appliqué. La courbure de bandes $|E - E_{bp}|$ est supérieure à 1V dans ce domaine, cette évolution correspond à une réaction de photodissolution de InP.
- 2^{ème} domaine : situé entre +0,5V/ESM et +0,6V/ESM, ce domaine est aussi appelé zone quasi stationnaire. En effet, pour chaque photon incident, un trou est collecté à la surface de InP, traduisant l'implication de tous les trous photogénérés dans la photodissolution du matériau [23,24].
- 3^{ème} domaine : compris entre +0,6V/ESM et +0,8V/ESM, dans cette zone le photocourant croît de nouveau. La courbure de bandes dans ce domaine est supérieure au gap de InP ($E_g = 1,35\text{eV}$). À ces potentiels, le semiconducteur se trouve en régime de forte inversion (chapitre bibliographique, fig.8). Dans ce régime, le niveau de Fermi se trouve dans la bande des porteurs minoritaires (ici BV pour un InP de type n), facilitant l'arrivée des porteurs minoritaires à la surface du matériau. Le courant anodique observé peut être associé à la somme des trous photogénérés avec des trous générés par la forte courbure de bande.

En milieu NH_3 *liq*, la réponse électrochimique de InP se traduit par l'apparition d'une vague (absente en milieu H_2SO_4 (0,5M)), dont le pic se situe aux alentours de +1,4V/SRE. La réponse électrochimique de InP dans ce milieu peut également être décrite selon trois domaines :

- 1^{er} domaine : compris entre + 0,1V/SRE et + 1,4V/SRE, une croissance rapide du photocourant anodique est observé révélant une intensité maximale (un pic) vers 1,4V/SRE. Hormis, le pic présent ici, l'évolution de la densité de courant est similaire à celle décrite dans le 1^{er} domaine en milieu aqueux.
- 2^{ème} domaine : situé entre + 1,5V/SRE et + 1,7V/SRE, dans cette région le courant décroît alors que le semiconducteur se trouve en régime de forte inversion. Ce phénomène n'est pas observé en milieu aqueux. En effet, pour une courbure de bandes identique à celle présente ici, le courant croît (fig.2.a). La modification de l'allure du courant sur une courbe $J = f(E)$ (croissance puis décroissance du courant autour du potentiel + 1,4V/SRE) met en évidence, une limitation du courant au cours du processus anodique en milieu $\text{NH}_3 \text{ liq}$.
- 3^{ème} domaine : présence d'une nouvelle croissance du courant située entre + 1,7V/SRE et + 2V/SRE, dans cette région la courbure de bandes est largement supérieure au gap du semiconducteur ($2 \times E_g$). Les travaux antérieurs [6,10], ont démontré que cette étape correspond à un phénomène de porosification du semiconducteur InP dans l'ammoniac liquide.

En milieu aqueux, les balayages (aller et retour) se superposent dans les domaines où la courbure de bandes est supérieure à 1,35eV (valeur du gap). En effet, un courant quasi-stationnaire est conservé dans le 2^{ème} domaine. En revanche, en milieu $\text{NH}_3 \text{ liq}$, lors du balayage retour, la vague n'est plus du tout décrite. Il y a dans un premier temps, une chute rapide du courant dans le 3^{ème} domaine, ensuite le courant devient quasi nul sur les domaines 1 et 2 décrivant l'évolution du photocourant.

Les figures insérées (2.a et 2.b) mettent en évidence l'apparition d'un photocourant pour des courbures de bandes proche de 1V, et ceci quelque soit le milieu. Pour des courbures de bandes aux alentours de 1V, le champ électrique dans la zone de charge d'espace est probablement suffisamment élevé pour une séparation efficace des paires électron-trou (phénomène de recombinaison quasi inexistante). Ce résultat est accord avec les hypothèses du modèle de Gärtner [23]. Nous constatons que pour des courbures de bandes supérieures à 1,3V ($E > + 0,5\text{V/ESM}$) en milieu aqueux et à 2,6V ($E > + 1,7\text{V/SRE}$) en milieu $\text{NH}_3 \text{ liq}$, les trous générés par le champ électrique interviennent dans la réponse électrochimique. Ces derniers engendrent un phénomène de porosification du matériau, présent dans les deux milieux (fig. 2).

b.2) Mesures de capacité interfaciale ($C^{-2} = f(E)$) et évolution du potentiel de repos ($E_{ocp} = f(t)$) après traitement anodique.

Une caractérisation électrochimique *in situ* des électrodes après les traitements anodiques est décisive pour évaluer les conséquences du traitement anodique sur la surface des « 10^{18} » traités. Nous avons effectué sur chacun des échantillons présentés dans la figure 2 (milieu aqueux et $\text{NH}_3 \text{ liq}$) une mesure de capacité interfaciale ($C^{-2} = f(E)$) et réalisé un suivi de l'évolution du potentiel de repos en fonction du temps ($E_{ocp} = f(t)$) avant et après traitement. Ces deux techniques sont faites à l'obscurité. L'étude présentée ici, sur les mesures de capacité est purement qualitative, cette dernière est étudiée plus en détail dans le chapitre 4. Chacune de ces approches électrochimiques nous apportent des indications sur l'interface InP-n traité / électrolyte. Les mesures de capacité effectuées sur les électrodes ayant subi la vague anodique dans l'ammoniac liquide et la photodissolution en milieu aqueux, ont donc pour objectif de déterminer les modifications de l'interface InP-n / électrolyte, le corrolaire étant d'explorer une relation entre la nature du solvant et la réponse électrochimique à la suite de l'anodisation.

Les résultats des mesures de capacité après anodisation sous éclaircissement sont présentés sur la figure 3. Celles-ci ont été faites à fréquence fixe ($f=1030 \text{ Hz}$), dans un domaine de potentiel où J est très faible ($J < 1 \mu\text{A}/\text{cm}^2$). Dans ce domaine le semiconducteur se trouve en régime d'appauvrissement (fig. 1). Nous pouvons observer après le traitement anodique en milieu aqueux, un léger décalage du potentiel de bandes plates (E_{bp}) vers les potentiels plus positifs. En effet, ce dernier passe de $-0,83\text{V}/\text{ESM}$ à $-0,76\text{V}/\text{ESM}$. La courbe $C^{-2} = f(E)$ conserve néanmoins une allure linéaire (fig.3.a). L'écart observé sur la valeur des potentiels de bandes plates peut être associé à la formation d'une fine couche d'oxyde à la surface de InP en milieu aqueux ($\text{pH} = 0,3$) au cours de la photoanodisation. Les travaux de thèse de N-C Quach-Vu soutenue en 2005 [25] ont montré que les produits de corrosion, issus de la photodissolution de InP à $\text{pH}=0$ sont totalement solubles, et ce tant que la surface du semiconducteur est éclairée dans un domaine de potentiel compris entre $-0,2$ et $+0,2\text{V}/\text{ESM}$. Toutefois, durant l'anodisation nous avons polarisé jusqu'à $+0,8\text{V}/\text{ESM}$, il est donc fort probable que pour des polarisations élevées, la cinétique de solubilisation de la couche d'oxyde soit plus lente, probablement à cause de l'épaisseur de la couche qui est plus importante que celle obtenue à des bas potentiels.

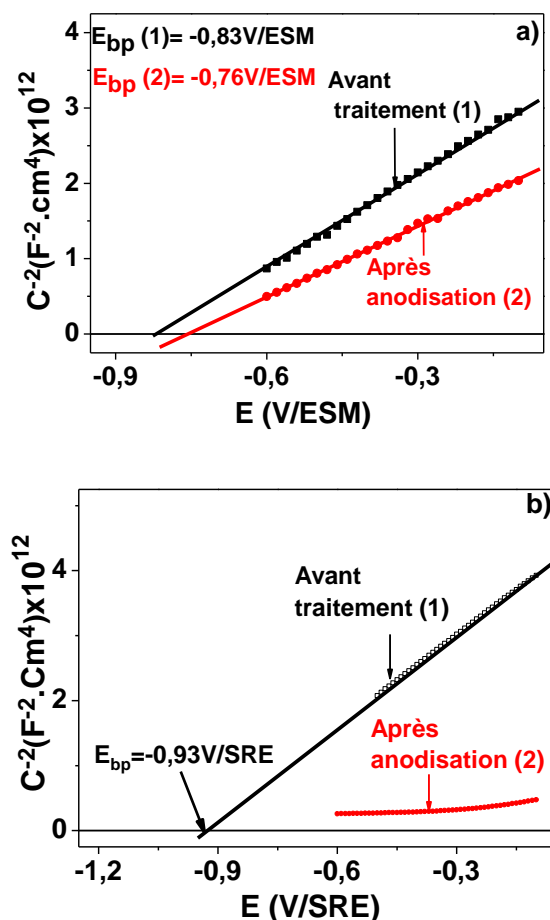


Figure 3 : (a) C^{-2} (inverse de la capacité au carré) en fonction du potentiel appliqué (E) sur « 10^{18} » non traité (carré noir) et « 10^{18} » après anodisation (cercle rouge), en milieu aqueux. Milieu : acide, $\text{pH} = 0,3$; H_2SO_4 (0,5M) ; dans l'obscurité ; réf : ESM ; température ambiante. (b) C^{-2} (inverse de la capacité au carré) en fonction du potentiel appliqué (E) sur « 10^{18} » non traité (carré noir) et « 10^{18} » après anodisation (cercle rouge), dans l'ammoniac liquide. Milieu : acide, $\text{pH} = 1$; $[\text{NH}_4\text{Br}] = 0,1\text{M}$; dans l'obscurité ; réf : SRE ; $T = -55^\circ\text{C}$.

En milieu NH_3 liq, nous pouvons noter une importante modification de la droite de Mott-Schottky après anodisation sous éclairage. En effet, contrairement à une électrode non traitée dont l'évolution de la courbe $C^{-2} = f(E)$ est linéaire, celle d'une électrode ayant subi un traitement anodique dans NH_3 liq semble presque constante dans toute la gamme de balayage en potentiel (fig.3.b). Ce type de comportement a aussi été constaté en milieu aqueux, après une photoanodisation en milieu aqueux à $\text{pH} = 9$ et est caractéristique de la présence d'un film à la surface de InP [2,3,14,26].

La variation du potentiel de repos (E_{ocp}) en fonction du temps, avant et après le traitement anodique dans NH_3 liq est présentée sur la figure 4. Les mesures ont été réalisées à

l'obscurité. Le potentiel de repos semble rester constant au cours du temps et ceci, indépendamment du traitement effectué sur l'échantillon. Une différence est néanmoins notable, entre la valeur du potentiel de repos d'une électrode ayant subi une anodisation et celle d'un échantillon nu. En effet, il apparaît une diminution de presque 200mV de E_{ocp} , après le traitement électrochimique en oxydation de InP-n « 10^{18} » dans l'ammoniac liquide.

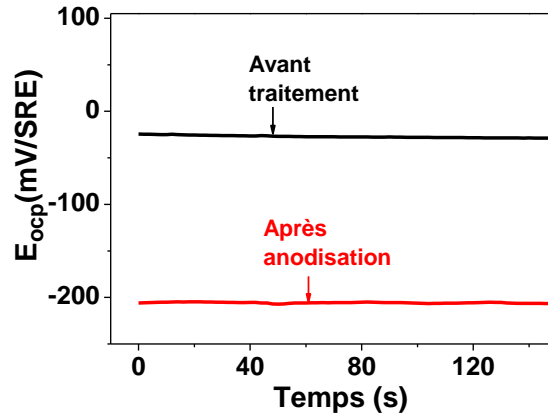


Figure 4 : Variation du potentiel de repos (E_{repos}) au cours du temps sur « 10^{18} » avant traitement (courbe rouge) et après le traitement anodique (courbe noir) dans l'ammoniac liquide. Milieu : acide, $pH = 1$; $[NH_4Br] = 0,1M$; à l'obscurité ; réf : SRE ; $T = -55^\circ C$.

Les résultats obtenus par ces deux approches électrochimiques *in situ* suggèrent une modification de la surface de InP-n « 10^{18} » après traitement anodique sous éclairage dans NH_3 liq. Néanmoins, la présence de trous générés par la forte courbure de bandes ($|E - E_{bp}| > 2,6V$) observée pour des potentiels supérieurs à $+1,7V/SRE$ (fig.2.b), engendre la dissolution de InP-n dans l'ammoniac liquide [11,12,27]. Cette dernière semble être induite par le fort champ électrique présent dans les semiconducteurs fortement dopés « 10^{18} ». La concentration de dopants (N_d) est un paramètre important, en effet celle-ci est liée à la zone de charge d'espace (W) par la formule suivante :

$$W = \left[\frac{2\epsilon\epsilon_0}{eN_d} \right]^{\frac{1}{2}} \times \left(|E - E_{bp}| - \frac{kT}{e} \right)^{1/2} \quad (4) [28]$$

Nous avons ainsi pu déterminer la relation qui lie le champ électrique (ζ_s), la zone de charge d'espace (W) et la concentration de dopant (N_d).

$$\zeta_s = \frac{eN_d}{\epsilon\epsilon_0} \times W \quad (5)$$

Le terme $\frac{kT}{e}$ étant négligeable, ces deux relations ont permis de proposer des simulations reliant d'une part l'épaisseur de la zone de charge d'espace en fonction de la racine carrée de la courbure de bandes $|E - E_{bp}|^{1/2}$ pour différents taux de dopage (« 10^{18} » et InP-n (10^{15} atomes/cm³) noté pour la suite de ce travail « 10^{15} ») et d'autre part l'évolution du champ électrique présent à la surface du matériau en fonction de la racine carrée de la courbure de bandes $|E - E_{bp}|^{1/2}$ pour différents N_d (fig. 5).

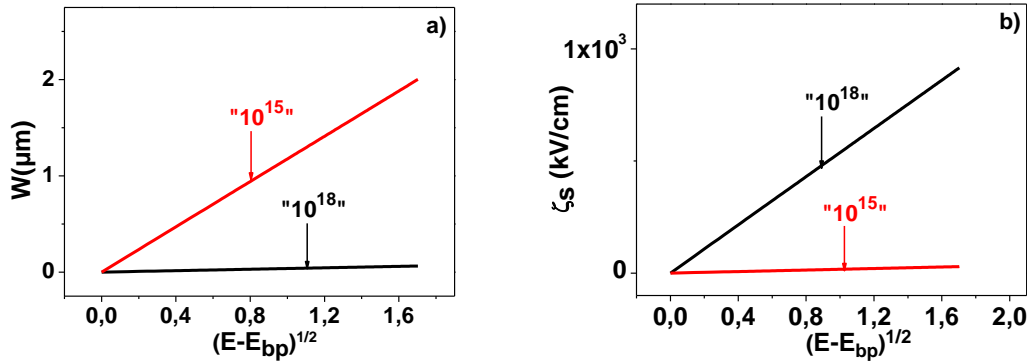


Figure 5 : Simulation de l'évolution de l'épaisseur de la zone de charge d'espace (W) en fonction de la racine carrée de la courbure de bandes à partir de la relation 4 (a). Simulation de l'évolution du champ électrique (ζ_s) en fonction de la racine carrée de la courbure de bandes à partir de la relation 5 (b). En noir : électrode « 10^{18} », en rouge : « 10^{15} »

D'après la relation (5) W et ζ_s sont liés et dépendent directement du taux de dopage du matériau. En effet, plus la concentration de dopants est importante, plus l'épaisseur de la zone de charge d'espace (W) est petite. Par exemple pour une courbure de bande 1V, W est égale à 0,039 μm pour un « 10^{18} » alors qu'elle atteint une épaisseur de 1,2 μm pour un « 10^{15} ». Il en est de même pour le champ électrique (ζ_s), en effet le ζ_s d'un « 10^{18} » est 27,5 fois supérieur à celui d'un « 10^{15} » pour une courbure de bandes identique (1V). La présence d'un fort champ électrique (ζ_s) couplé à une petite zone de charge d'espace (W) a pour conséquence, la diminution de la zone sans courant. Par exemple en milieu aqueux sur « 10^{18} », le photocourant anodique peine à être stationnaire car à ce dernier s'ajoute le courant dans l'obscurité (fig.2.a).

La compréhension de la modification sous éclaircissement de la surface de InP nécessite un élargissement de la zone de potentiel étudiée afin de repousser le courant dans l'obscurité. C'est dans cet objectif que nous avons donc choisi de travailler avec des semiconducteurs « 10^{15} ».

2) Influence du taux de dopage sur la réponse électrochimique.

a) Réponse en courant anodique à l'obscurité.

Une surface exempte de toute trace d'oxyde est une étape très importante avant tout traitement anodique. En effet ces derniers stables dans NH_3 *liq*, empêchent la formation du film sur la surface de InP [14]. Un trempage dans une solution de HCl (2M) pendant 2 minutes est alors systématiquement effectué avant chaque traitement électrochimique dans NH_3 *liq*.

Les réponses électrochimiques d'un semiconducteur dans l'obscurité ($J = f(E)$, $C^{-2} = f(E)$) donne des informations sur l'interface InP-n/électrolyte avant le traitement anodique (absence d'oxyde, absence de courant de fuite, bon contact ohmique, type de dopage, concentration de dopants...). La figure 6 présente la courbe $J = f(E)$ sur un « 10^{15} » effectuée dans deux milieux différents (milieu aqueux acide et NH_3 *liq* acide) dans l'obscurité. La zone sans courant s'étend de - 0,75V/SRE à + 1V/SRE en milieu ammoniac liquide, et de - 0,6V/ESM à + 0,6V/ESM en milieu aqueux acide (figure insérée de la fig.6.a). À densité de courant identique la zone sans courant dans NH_3 *liq* est plus étendue que celle en milieu aqueux. Contrairement à un « 10^{18} » aucune augmentation de courant n'est détectée pour une courbure de bandes supérieure à 1,35V (figure insérée de la fig. 6.b). Des mesures d'impédances $C^{-2} = f(E)$ à une fréquence de 1030 Hz, permettent d'obtenir les représentations de Mott - Schottky dans chacun de ces milieux. Ces variations linéaires permettent d'accéder au potentiel de bandes plates (E_{bp}) et de vérifier la concentration de dopant. En milieu aqueux acide (pH = 0,3), le E_{bp} est égal à - 0,6V/ESM (fig.6.a) alors qu'en milieu NH_3 *liq* il est de - 0,82V/SRE (fig. 6.b). Nous avons ainsi pu remonter grâce à la pente de la droite de Mott - Schottky à la concentration de dopant présents dans le semiconducteur. La relation (2) conduit à une valeur du taux de dopage très proche quel que soit le milieu considéré. En effet, en milieu aqueux celle-ci est égale à $9,4 \times 10^{14}$ atomes/cm³, alors qu'en milieu NH_3 *liq*, elle est de $1,9 \times 10^{15}$ atomes/cm³. Ce taux de dopage déterminé expérimentalement est du même ordre de grandeur que celui fourni par le fabricant de wafers de InP-n (Alcatel). Dans nos conditions expérimentales, la relation (2) s'applique donc parfaitement à l'interface InP/électrolyte et ceci quel que soit le milieu considéré (H_2O , NH_3 *liq*). Les mesures de capacité présentées dans la figure 6, sont reproductibles, traduisant ainsi une bonne stabilité

de l'interface InP/électrolyte. Les valeurs de E_{bp} déterminées précédemment sont prises comme référence pour l'état initial d'une surface de « 10^{15} », parfaitement désoxydée. Tout comme sur un « 10^{18} », l'analyse des mesures de capacité est une formidable sonde car c'est un outil d'information *in situ* des modifications subies par la surface au cours des traitements anodiques et ce quel que soit le milieu.

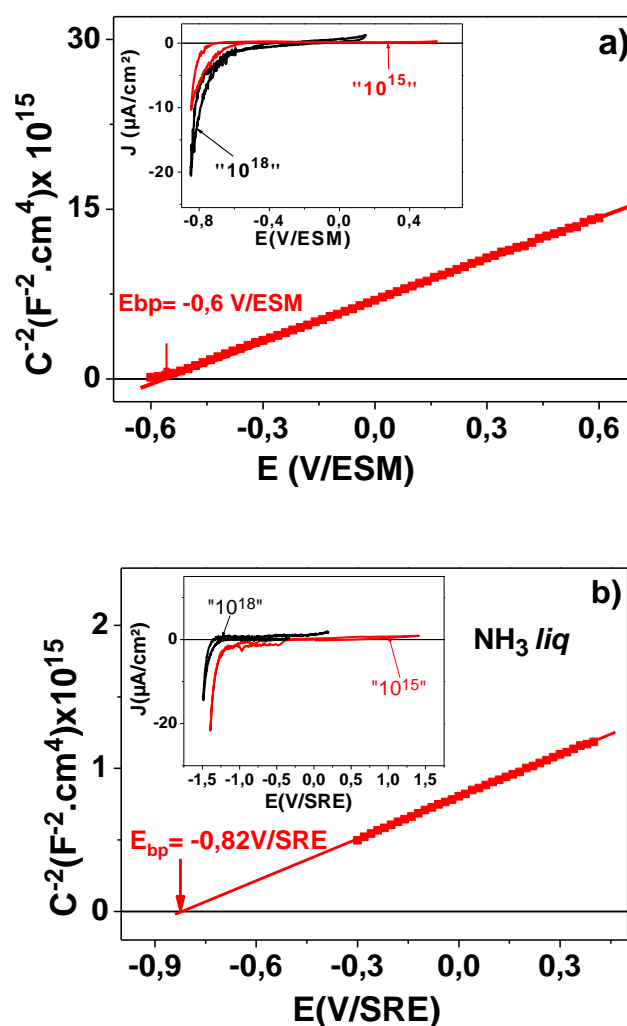


Figure 6 (a) courbe $C^{-2}=f(E)$ sur « 10^{15} » dans H_2SO_4 (0,5M). Milieu : acide, $pH = 0,3$; $v = 20mV/s$; à l'obscurité ; réf. : ESM ; température ambiante. (b) courbe $C^{-2}=f(E)$ d'une électrode InP-n « 10^{15} » à obscurité dans $NH_3 liq$ (b). Milieu : acide, $pH = 1$; $[NH_4Br] = 0,1M$; $v = 20mV/s$; réf. : SRE ; $T = -55^\circ C$. Figure insérée : (a) Voltampérogrammes sur « 10^{18} » vs « 10^{15} » dans H_2SO_4 (0,5M). Milieu : acide, $pH = 0,3$; $v = 20mV/s$; à l'obscurité ; réf. : ESM ; température ambiante. (b) Voltampérogrammes d'un « 10^{18} » vs « 10^{15} » dans l'ammoniac liquide. Milieu : acide, $pH = 1$; $[NH_4Br] = 0,1M$; $v = 20mV/s$; réf. : SRE ; $T = -55^\circ C$, à l'obscurité.

Expérimentalement nous avons vérifié que la zone sans courant sur un « 10^{15} » est presque deux fois plus large que celle observée sur une électrode fortement dopée « 10^{18} ». Ce comportement résulte d'un champ électrique plus faible dans le matériau « 10^{15} » par rapport à un « 10^{18} ». Sur « 10^{15} » les conditions de polarisation sont donc meilleures pour étudier ce phénomène de passivation sans être gêné par la dissolution du matériau.

b) Influence de l'éclairement sur la réponse en courant anodique.

Le comportement électrochimique en courant anodique de « 10^{15} » sous éclairage, dans les deux milieux, est abordé ici sous deux aspects. Le premier est principalement une étude comparative de l'évolution du photocourant en fonction de la plage de potentiel imposée. Concernant l'évolution du photocourant pour des potentiels situés dans le régime d'appauvrissement, l'influence du milieu (H_2O , NH_3 *liq*) est examinée. L'impact de l'élargissement du domaine de polarisation sur la réponse électrochimique en milieu NH_3 *liq* est aussi exploré. Le deuxième aspect de cette étude est basé sur les caractérisations *in situ* des électrodes après traitement anodique.

b.1) Réponse électrochimique d'un « 10^{15} » sous éclairage : Influence de l'électrolyte.

Dans cette sous partie, le comportement électrochimique de InP-n « 10^{15} » est étudié sous éclairage par voltampérométrie cyclique, en milieu aqueux acide (pH=0,3) (fig. 7.a) et en milieu NH_3 *liq* à pH = 1 (fig. 7.b).

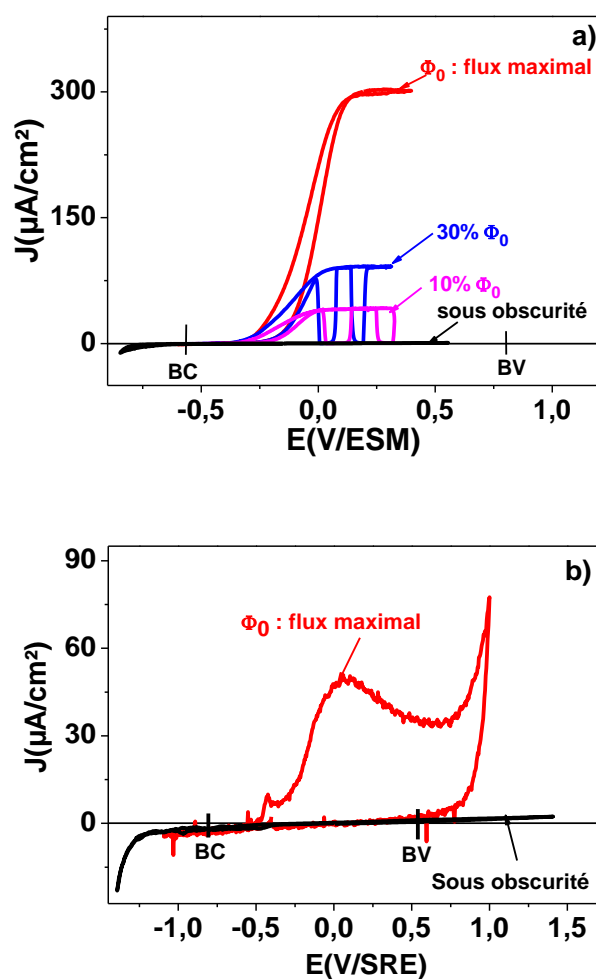


Figure 7 : (a) Voltampérogrammes sur « 10^{15} » dans H_2SO_4 (0,5M): en rouge (flux maximal Φ_0), en bleu avec filtre atténuateur (30% de Φ_0), en rose avec filtre atténuateur (10% de Φ_0), et en noir à l'obscurité. Milieu : acide, $\text{pH} = 0,3$; $\nu = 20\text{mV/s}$; réf : ESM ; température ambiante. (b) Voltampérogrammes sur « 10^{15} » dans l'ammoniac liquide sous flux maximal (en rouge) et à obscurité (en noir). Milieu : acide, $\text{pH} = 1$; $[\text{NH}_4\text{Br}] = 0,1\text{M}$; $\nu = 20\text{mV/s}$; sous éclaircissement ; réf : SRE ; $T = -55^\circ\text{C}$.

Le modèle de Gärtner prévoit, l'apparition du photocourant et un rendement quantique (η) de photoconversion proche de 1, dès le début du régime d'appauvrissement. Les réponses expérimentales en courant anodique d'un « 10^{15} » sous éclaircissement ont été reportées sur la figure 7 pour différents cycles (balayages) dans le même domaine de potentiel ($E < 1\text{V/SRE}$). Ces photocourants ne sont pas détectés au voisinage du potentiel de bande plate E_{bp} , comme le prédit Gärtner [23]. En effet, l'apparition du photocourant dans les deux milieux, n'intervient qu'à partir de $-0,5\text{V/SRE}$ (courbe rouge) bien après le début du régime d'appauvrissement. Néanmoins pour observer une densité de courant identique la courbure de

bandes imposée est différente dans les deux solvants. Nous avons ainsi pu noter qu'en présence d'un flux maximal, et pour un $J_{ph} = 39 \mu A/cm^2$, la courbure de bandes est égale + 0,9V dans $NH_3 \text{ liq}$ et à + 0,62V en milieu aqueux. À partir de ces données électrochimiques, il apparaît que le solvant n'est pas « transparent » à l'interface InP-n/électrolyte. Nous pouvons donc envisager des mécanismes électrochimiques singuliers au cours de la photoanodisation des électrodes de « 10^{15} » en fonction du milieu. En milieu $NH_3 \text{ liq}$, une vague anodique très similaire à celle observée pour « 10^{18} » est décrite, néanmoins la courbure de bandes mise en jeu ici est très inférieure à celle observée sur un « 10^{18} ». En effet, pour des « 10^{15} » la vague anodique se dessine dans un domaine de courbure de bandes compris entre 300mV et 1,7V ($-0,5V/SRE < E < 0,9V/SRE$), alors que pour des « 10^{18} » elle se situe entre 1V et 2,6V ($+0,1V < E < +1,7V/SRE$). Le champ électrique présent dans un « 10^{15} » pour de faible courbure de bande $|E-E_{bp}|$ semble favoriser la séparation des paires électron-trou au détriment du phénomène de recombinaison alors que le phénomène inverse est observé pour un « 10^{18} » dans la même gamme de courbures de bandes. Nous pouvons donc supposer, qu'en plus de l'élargissement de la zone de potentiel, un champ électrique faible dans la zone de charge d'espace (W), amoindrit les phénomènes de recombinaison au voisinage de E_{bp} . Or l'étude faite en milieu aqueux à pH acide (figure 7.a), révèle une croissance linéaire du photocourant jusqu'à un palier. Ce dernier proportionnel au flux (cf à la relation (3)) est caractéristique de la photodissolution unique du semiconducteur [24]. La réponse électrochimique doit prendre en compte la compétition entre un phénomène de recombinaison électron-trou photogénérés (luminescence et non luminence) et un phénomène de transfert de charges à l'origine du photocourant détecté [29]. Ainsi, chaque porteur minoritaire photogénéré présent à l'interface peut, soit se recombiner avec un porteur majoritaire, soit réagir à l'interface InP/électrolyte pour induire un photocourant. En milieu aqueux à pH=0,3 ; le photocourant est associé à la photodissolution du semiconducteur [24,25]. Les paramètres qui gouvernent ces phénomènes sont la vitesse de recombinaison des paires électron-trou photogénérées (V_r), et la vitesse de transfert de charges (V_{tc}). L'apparition du photocourant à un potentiel situé aux alentours de $-0,5V/SRE$, peut s'expliquer par une V_r élevée ou une V_{tc} lente dans le domaine de polarisation compris entre $-0,87V/SRE$ et $-0,5V/SRE$. Lorsque la courbure de bandes $|E-E_{bp}|$ est supérieure ou égale 0,3V, le champ électrique dans la zone de charge d'espace (W) semble beaucoup plus conséquent, provoquant une chute de la cinétique de V_r au profit d'une augmentation de celle de V_{tc} .

En milieu aqueux le modèle de Gärtner est vérifié pour une courbure de bandes ($|E-E_{bp}|$) supérieure à 1V [23] . En effet, à partir de cette courbure de bandes, le photocourant

est stationnaire, traduisant ainsi la conversion totale de chaque photon incident, en trou collecté en surface pour la réaction de dissolution de InP-n [24]. Nous n'observons pas ce type de comportement en milieu NH_3 *liq.* En effet, la réponse électrochimique d'un « 10^{15} » décrit une vague anodique, qui croît rapidement, avec un pic centré à + 0,2V/SRE. Pour des potentiels plus élevés (> +0,2V/SRE), une diminution progressive du photocourant (J^*), jusqu'à + 0,7V/SRE apparaît, puis une nouvelle croissance de J^* est observée pour des potentiels appliqués (E_{app}) supérieur à + 0,7V/SRE. Lors du balayage retour, une chute très nette du courant est observée, celui-ci est quasi-nul sur tout le domaine où apparaissait la vague d'oxydation. Il s'agit d'un phénomène de passivation. Malgré une courbure de bandes supérieure à 1V, aucun comportement de type stationnaire du photocourant n'est observé (absence de palier), traduisant un rendement quantique (η) égal à 1. À flux identique, la charge impliquée dans la vague anodique est de 2,6mC/cm² en milieu NH_3 *liq.*, alors qu'elle est de 15mC/cm² en milieu aqueux. Ce résultat suggère une différence de mécanisme de photocourant entre les deux solvants.

b.2) Evolution du photocourant en fonction du potentiel imposé ($E > 1\text{V/SRE}$).

La simulation faite sur la figure 5 montre que pour une courbure de bandes identique (égale à 1V), le champ électrique à la surface d'un « 10^{15} » est 27,5 fois inférieur à celui d'un « 10^{18} ». Un photocourant faible couplé à un champ électrique très faible, nous a conduit à étendre notre domaine de polarisation jusqu'à + 1,8V/SRE, et ce pour être dans le même domaine de potentiel que la vague anodique décrite sur un « 10^{18} ».

La figure 8 révèle la présence d'un photocourant à la suite du phénomène de passivation. Ce dernier croît rapidement de $E = + 0,8\text{V/SRE}$ jusqu'au potentiel + 1,45V/SRE, à partir de ce potentiel un photocourant stationnaire est effectivement observé jusqu'à + 1,8V/SRE. Lors du balayage retour, dans le domaine de potentiel supérieur à 1V/SRE, l'allure de la courbe $J = f(E)$ est similaire à celle observée en milieu aqueux à pH acide. En effet, l'arrêt de l'éclairement entraîne une chute nette du photocourant jusqu'à atteindre une valeur nulle. L'absence de courant à l'obscurité à ces potentiels est déterminant sur « 10^{15} » car il s'oppose au comportement des échantillons fortement dopés où un fort courant dans l'obscurité est observé (fig. 2). La dépendance de J avec le flux de photons incidents,

démontre que le courant anodique est bel et bien du photocourant. L'intégration de la charge coulométrique comprise entre -0,7V/SRE et +1,8V/SRE en milieu NH_3 *liq* indique une valeur de 14mC/cm^2 . À flux identique, cette charge anodique est proche de celle obtenue en milieu aqueux. La question qui se pose à ce stade de l'étude est de savoir si la réaction électrochimique mise en jeu dans NH_3 *liq* après passivation est la même que celle en milieu aqueux, à savoir la dissolution de InP.

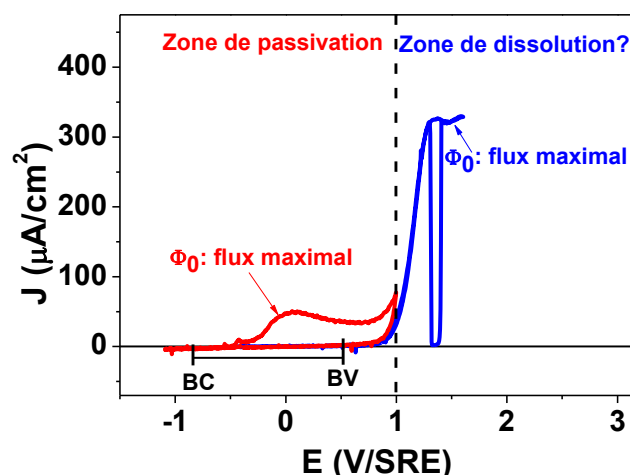


Figure 8 : Voltampérogrammes en courant anodique sur « 10^{15} »: en rouge 1^{er} cycle ($E < 1\text{V/SRE}$), en bleu 1^{er} cycle ($E > 1\text{V/SRE}$) dans l'ammoniac liquide. Milieu : acide, $\text{pH} = 1$; $[\text{NH}_4\text{Br}] = 0,1\text{M}$; $v = 20\text{mV/s}$; réf : SRE. $T = -55^\circ\text{C}$, sous éclaircissement.

En régime de forte inversion, les échantillons fortement dopés présentent un comportement différent puisqu'un phénomène de porosification est mis en évidence. En effet, pour des polarisations comprises entre 2V/SRE et 4V/SRE, la thèse de A. Eb dans NH_3 *liq* a montré l'émergence d'une seconde vague anodique dont le pic est centré à 3V/SRE [11] pour des échantillons « 10^{18} ». Sur des électrodes « 10^{15} », la polarisation a ainsi été étendue jusqu'à +2,6V/SRE. Les résultats sont présentés sur la figure 9.

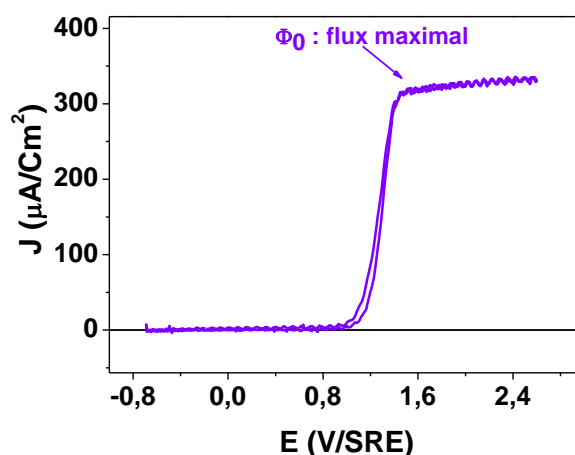


Figure 9 : Voltampérogramme en courant anodique sur « 10^{15} » dans l'ammoniac liquide. Milieu : acide, $pH = 1$; $[NH_4Br] = 0,1M$; $v = 20mV/s$; réf : SRE ; $T = -55^\circ C$, sous éclaircissement.

La figure 9 révèle clairement que le courant J reste quasi-constant sur plus de 1V. L'allure de l'évolution de J observé sur les « 10^{15} » pour de fortes surtensions positives ($> 2V/SRE$), est bien différente de celle observée sur les « 10^{18} ». Ce résultat suggère que le mécanisme réactionnel mis en jeu dans ce domaine de potentiel est dépendant du taux de dopage.

En milieu aqueux, lorsque le palier de photocourant est atteint, la quasi-totalité des trous générés par le flux lumineux est impliquée dans la photodissolution [24] du semiconducteur, conduisant ainsi à un rendement quantique (η) égale à 1 [23]. Nous allons essayer de comprendre cette évolution du photocourant en nous basant sur ce qui est observé en milieu aqueux. Tout d'abord, après la passivation en milieu NH_3 *liq*, le processus de transfert de charge anodique entre l'électrode traitée et l'électrolyte est modifié pour une courbure de bandes $|E-E_{bp}|$ inférieure à +1,6V. En effet, dans ce domaine de potentiel ($E < +0,8V/SRE$), la vague anodique ne réapparaît plus. Il est probable que les charges minoritaires (trous) dû à l'éclaircissement soit récoltées ou bloquées en surface par le film. Mais lorsque E devient supérieur +0,8V/SRE le processus de transfert de charge anodique fait son apparition (présence d'un courant ($J^* >> 0$)). Pour des surtensions de plus en plus positives, un palier de photocourant est atteint avec un rendement quantique (η) égal à 1. Notons qu'en milieu aqueux, le palier de photocourant apparait à partir de $E = +0,2V/ESM$ ($|E_{app}-E_{bp}| > 0,8V$) alors qu'en milieu NH_3 *liq*, ce dernier n'est atteint que pour des potentiels supérieurs à +1,4V/SRE ($|E_{app}-E_{bp}| > 2V$).

Selon le modèle de Gärtner, la valeur du palier de photocourant dépend directement de l'intensité du flux de photons incidents [23]. Pour poursuivre l'analogie avec le milieu aqueux (fig.7), le photocourant est modulé grâce à l'utilisation de filtres optiques de différentes densité optique. Les résultats sont présentés sur la figure 10.

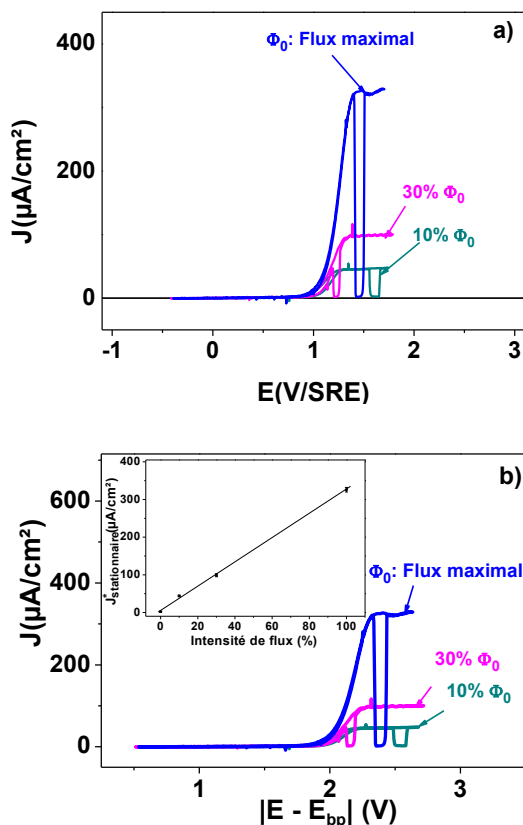


Figure 10 : (a) Voltampérogrammes en courant anodique sur « 10^{15} » dans l'ammoniac liquide après passivation. Variation du photocourant en fonction du flux incident Φ_0 . (b) Variation du photocourant en fonction du flux incident et de la courbure de bandes ($|E-E_{bp}|$). Figure insérée : Variation du photocourant en régime stationnaire ($J_{\text{stationnaire}}^*$) en fonction de l'intensité de flux. Milieu : acide, $\text{pH} = 1$; $[\text{NH}_4\text{Br}] = 0,1\text{M}$; $v = 20\text{mV/s}$; réf : SRE. $T = -55^\circ\text{C}$.

La figure 10 montre la dépendance de la réponse électrochimique avec le flux de photons incidents. En effet, la diminution de l'intensité des paliers de photocourant est directement liée à la baisse du flux de photons incidents Φ . La figure insérée montre une évolution linéaire de la valeur du photocourant stationnaire ($J_{\text{stationnaire}}^*$) en fonction de Φ . Ces courbes démontrent que le courant anodique mesuré sur les échantillons « 10^{15} » correspond

bien à du photocourant. Il devient alors très tentant de faire un parallélisme avec ce qui se passe en milieu aqueux, mais tout reste à explorer.

c) Mesures d'impédances et évolution du potentiel de repos après traitement anodique.

Dans NH_3 *liq*, des mesures d'impédance ($C^{-2} = f(E)$) et l'étude de l'évolution du potentiel de repos en fonction du temps avant et après traitement sont effectuées. Ces deux approches apportent des informations *in situ* sur la modification de l'interface après le traitement anodique. Les mesures de capacité sont présentées sur la figure 11. L'échantillon a subi toute l'anodisation décrite précédemment dans l'ammoniac liquide (fig.8), à savoir la vague anodique et le palier de photocourant. Une confrontation des mesures de capacité est faite en milieu aqueux après photodissolution de InP-n. La comparaison des courbes $C^{-2} = f(E)$ après anodisation dans les deux solvants, permet de vérifier si l'interface InP traité / électrolyte influe sur la réponse électrochimique après traitement. Ces dernières ont été effectuées à fréquence fixe (1030Hz), dans un domaine de potentiel où le courant faradique est quasi-nul (fig. 6). La droite ($C^{-2} = f(E)$) faite après anodisation en milieu aqueux conserve une allure linéaire. Toutefois, le traitement anodique engendre une très légère déviation de la droite de Mott-Schottky vers les potentiels plus positifs. En effet, le potentiel de bandes plates se déplace de $-0,54\text{V/ESM}$ à $-0,51\text{V/ESM}$ (fig. 11a). Ce comportement similaire à celui observé sur les « 10^{18} » peut être associé à la présence de traces d'oxydes formées au cours de la photoanodisation dans H_2SO_4 (0,5M).

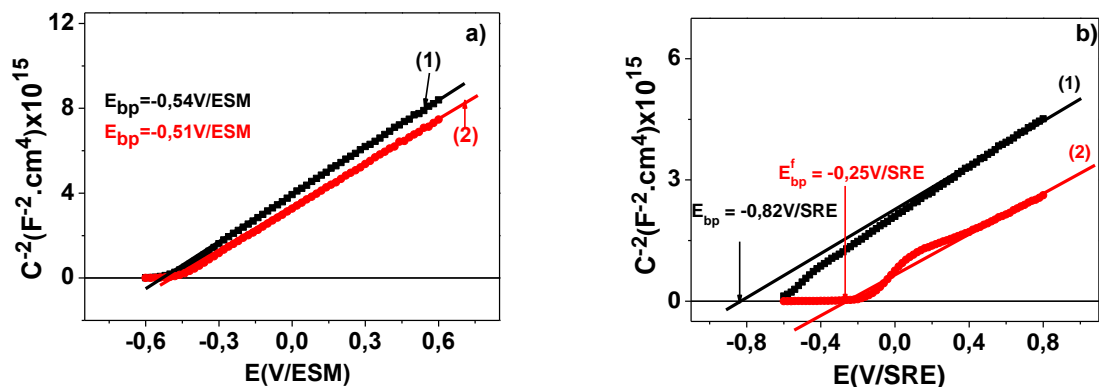


Figure 11 : (a) C^{-2} en fonction du potentiel appliqué (E) sur « 10^{15} » avant (1) et après traitement anodique (2), en milieu aqueux. Milieu : acide, $pH = 0,3$; H_2SO_4 (0,5M) ; dans l'obscurité ; réf : ESM ; température ambiante. (b) C^{-2} en fonction du potentiel appliqué (E) sur « 10^{15} » avant (1) et après traitement anodique (2), dans l'ammoniac liquide. Milieu : acide, $pH = 1$; $[NH_4Br] = 0,1M$; dans l'obscurité ; réf : SRE ; $T = -55^\circ C$.

Par contre, les droites de Mott Schottky évoluent de manière très différente dans NH_3 liq (fig.11b). En effet, initialement avant anodisation, l'évolution de la courbe $C^{-2} = f(E)$ est linéaire, cependant après traitement anodique la représentation de Mott-Schottky s'aplatit sur près de 500mV. Cet affaissement de la droite de Mott-Schottky suggère une augmentation apparente des porteurs de charges à la surface du matériau après le traitement électrochimique, caractéristique de la présence d'un film à la surface de InP. Les échantillons « 10^{15} » permettent de travailler dans une large gamme de potentiels, on observe ainsi pour des potentiels supérieurs à +0,2V/SRE, une réapparition de l'évolution linéaire de la courbe $C^{-2} = f(E)$ présentant la bonne concentration de porteurs apparents. Ce domaine de linéarité permet de déterminer un potentiel de bandes plates apparent (E_{bp}^f), dont la valeur est $-0,25V/SRE$. Ce changement de E_{bp} peut être caractéristique d'un phénomène de « glissement de bandes » [30]. Une étude complète de ce phénomène est décrite dans le chapitre 4.

L'étude de la variation du potentiel de repos à la suite du traitement anodique constitue aussi une autre sonde *in situ* propre à l'évolution de l'interface semiconducteur/électrolyte. La variation du potentiel de repos en fonction du temps, avant et après anodisation dans NH_3 liq est représentée sur la figure 12. Les mesures sont réalisées dans l'obscurité. Le potentiel de repos reste globalement constant au cours du temps, et ceci

indépendamment de l'état de la surface de InP. Toutefois, nous avons pu constater une légère augmentation de 20mV après le traitement anodique dans l'ammoniac liquide.

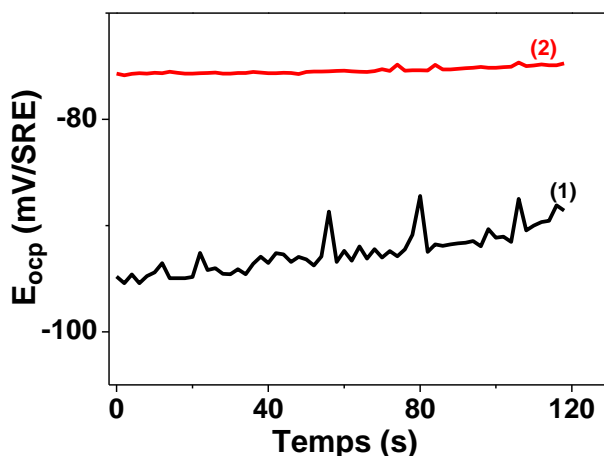


Figure 12 : Variation du potentiel de repos (E_{ocp}) au cours du temps sur « 10^{15} » avant (1) et après (2) traitement anodique dans l'ammoniac liquide. Milieu : acide, $pH = 1$; $[NH_4Br] = 0,1M$; à l'obscurité ; réf. : SRE ; $T = -55^{\circ}C$.

Les techniques de caractérisations *in situ* présentées ci-dessus, ont révélé une modification de l'interface d'une électrode « 10^{15} » après traitement anodique dans NH_3 liq.

3) Position et évolution de l'intensité de pic en courant anodique en fonction de la vitesse de balayage.

L'étude de l'évolution de l'intensité du pic d'oxydation en fonction de la vitesse de balayage a pour objectif de déterminer les phénomènes (diffusion, adsorption, et de transfert de charges) responsable de l'évolution de la position du potentiel de pic et de la décroissance du courant observée après le potentiel de pic. Les résultats de cette étude sont présentés sur la figure 13. On remarque que le potentiel de pic se déplace vers les potentiels de plus en plus positifs en fonction de la vitesse de balayage (fig.13.a). Ce comportement est caractéristique d'un transfert de charge anodique lent à l'interface. Ce résultat est significatif car il démontre que le processus anodique est limité par une résistance de transfert de charge à l'interface pour des temps courts. En augmentant la vitesse de balayage, la densité de courant augmente ce qui a pour effet d'exalter le phénomène de passivation à l'interface [31]. Par ailleurs, nous

observons également sur la figure 13.b une évolution linéaire de l'intensité du pic anodique en fonction de la vitesse de balayage.

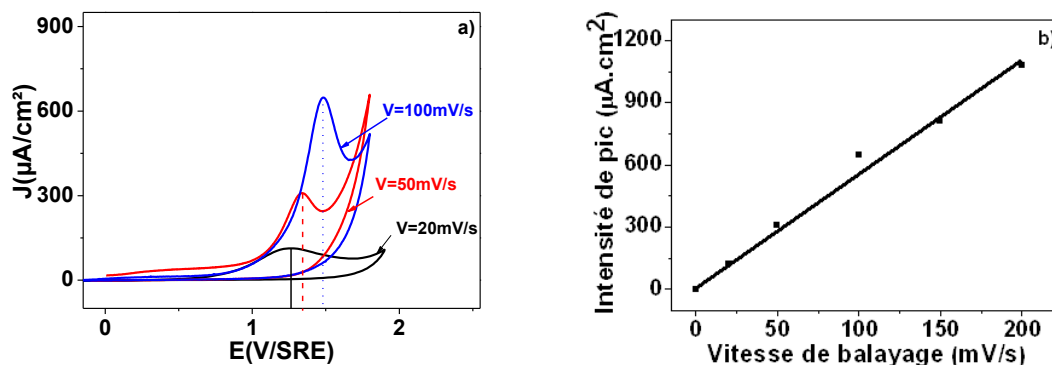
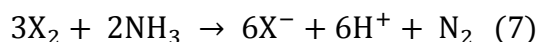
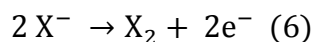


Figure 13 : (a) Voltampérogrammes en courant anodique sur « 10^{18} » dans l'ammoniac liquide : évolution de la vague anodique en fonction de la vitesse de balayage. (b) Evolution de l'intensité de pic anodique sur un « 10^{18} » en fonction de la vitesse de balayage dans l'ammoniac liquide. Milieu : acide, $\text{pH} = 1$; $[\text{NH}_4\text{Br}] = 0,1\text{M}$; sous éclaircissement ; réf : SRE. $T = -55^\circ\text{C}$.

La linéarité observée en fonction de la vitesse de balayage (fig.13.b) indique que l'intensité du pic anodique varie proportionnellement avec l'inverse du temps (t^{-1}). Le courant anodique n'est donc pas limitée par la diffusion d'une espèce électroactive en solution où une dépendance en $t^{-1/2}$ serait attendue suivant la loi de Cottrell [31]. Cette évolution linéaire est également observée sur des électrodes de type p. Cette dépendance de l'intensité du pic anodique en fonction de la vitesse de balayage (v) démontre que la chute du courant après le pic anodique est limité par l'adsorption d'une espèce électroactive en surface [6].

Au cours du processus anodique, des phénomènes de diffusion ne sont néanmoins pas à exclure même s'ils ne sont pas cinétiquement déterminants. La diffusion de Br^- provenant du sel de fond (NH_4Br) est équivoque, car son oxydation peut conduire à la formation de Br_2 en surface. Ce fort oxydant pourrait alors oxyder aussi bien InP que le solvant. Cependant les travaux antérieurs du groupe ont montré que le changement de l'anion du sel de fond (I^- , Br^- , Cl^-) n'avait aucune influence aussi bien sur la charge anodique que sur la position en potentiel du pic anodique [6]. D'après les données thermodynamiques, les potentiels standards ont pu être déterminés par S. G. Bratsch et J. J. Lagowski [32,33] dans l'ammoniac liquide. L'oxydation de Br^- s'effectue à $1,06\text{V/SRE}$, celle de Cl^- à $1,92\text{V/SRE}$ et finalement celle de I^- à $0,57\text{V/SRE}$. Une forte disparité des potentiels pourrait alors conduire

à un déplacement significatif du potentiel de pic en fonction de l'halogénure, ce qui n'est expérimentalement pas observé [6]. Par ailleurs, dans les ammoniacates liquides dont les propriétés chimiques sont proches de celles de l'ammoniac, M. Herlem a démontré que l'oxydation des ions I^- [34] peut conduire à la formation de diiode pouvant induire l'oxydation de NH_3 . L'oxydation d'un halogénure (X^-), peut mener à la formation d'un dihalogénure (X_2) à partir de la relation (6). Ces dihalogènes peuvent provoquer l'oxydation de l'ammoniac suivant la relation (7).



Dans les ammoniacates liquides la réduction de X_2 est détectée après oxydation de X^- [34]. En revanche, après la vague anodique, aucun courant cathodique n'est observé par voltammétrie cyclique dans $NH_3 \text{ liq}$ au balayage retour avant la réduction des protons. La réduction de Br_2 n'est pas envisageable comme dans les ammoniacates liquides [34]. Les travaux de M. Herlem et *al* dans $NH_3 \text{ liq}$ sur Pt, ont aussi démontré que l'ajout de Br_2 provoque uniquement sa dismutation en Br^+ et Br^- . Aucune réaction relative à la réduction de Br_2 n'est décrite [35]. D'autre part aucune trace d'élément bromé n'est décelée dans la composition chimique du film par XPS [6]

Si l'oxydation de l'halogénure n'est pas envisageable au cours de la formation du film, il ne reste plus qu'une seule espèce électro-active susceptible de s'adsorber : le solvant (NH_3).

4) Signature chimique du film : analyses XPS.

L'analyse de la signature chimique de la surface de l'électrode se révèle être une étape majeure, pour pouvoir suivre l'évolution de la chimie de surface au cours du traitement anodique. Cette étude faite par XPS (Spectroscopie de Photoélectron X) permet notamment de déterminer la composition chimique du film formé après traitement électrochimique. Il est néanmoins important de préciser que les résultats présentés dans cette partie ne sont que purement qualitatifs (une étude fine de la composition chimique et de la structure du film est faite dans le chapitre 3). Nous allons uniquement présenter les spectres généraux (surveys) et les rapports atomiques pertinents pour la compréhension de notre étude.

a) Signature chimique d'une surface de InP après traitement anodique.

a.1) Signature chimique de l'électrode de InP après la vague anodique.

Après chaque traitement électrochimique, l'échantillon est sorti de façon très rigoureuse de la cellule, afin d'éviter tout risque de choc thermique (-55°C à +20°C). Après la sortie de l'électrode, celle-ci est placée sous courant argon pour permettre une remontée lente en température sous atmosphère inerte durant quelques minutes. Un rinçage à l'eau milli-Q, puis un séchage à l'argon sont effectués. L'échantillon est introduit dans une tubulure sous argon pour minimiser toute contamination avec l'extérieur avant l'analyse en XPS. L'ensemble des analyses sont effectuées avec une source Al $k\alpha$ monochromatique. Les appareils utilisés pour les caractérisations XPS sont la k-Alpha et la ESCALAB 220i de ThermoFisher.

Un survey (spectre général) est réalisé à chaque début d'analyse, ce dernier présente plusieurs pics à des énergies de liaisons différentes. Chacun de ces pics correspond aux éléments présents sur l'échantillon, donnant ainsi accès à la composition chimique de la surface. La caractérisation chimique d'un échantillon parfaitement désoxydé, est indispensable pour définir la composition initiale de InP. Cet état de référence facilite ainsi la mise en évidence de toute modification chimique de la surface après traitement anodique.

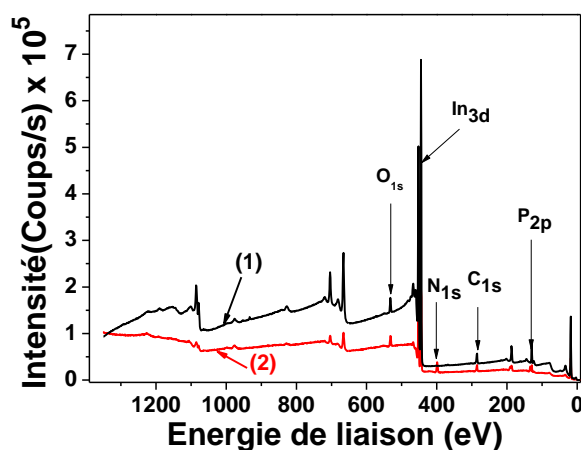


Figure 14 : Spectre XPS représentant le survey d'un « 10^{18} » avant (1) et après (2) après traitement anodique

La figure 14 montre deux spectres XPS correspondant respectivement aux surveys d'un échantillon « 10^{18} » parfaitement désoxydé (état initial dit de référence) avant traitement et après traitement anodique (vague anodique). Ces spectres généraux révèlent la composition atomique de la surface des électrodes. La présence des pics d'intensité caractéristiques des atomes constituant le matériau tels que, l'indium « In_{3d} » et le phosphore « P_{2p} » sur les deux spectres confirme la nature chimique du semiconducteur. Des atomes de contamination tels que l'oxygène « O_{1s} » et le carbone « C_{1s} » sont également observés sur les deux spectres. Contrairement au survey d'une électrode non traitée, on observe un pic vers 400eV (énergie de liaison), correspondant à l'azote « N_{1s} ». Puisqu'il est absent sur le survey d'une électrode non traitée, il semble donc que ce ne soit pas un atome de contamination. Ce pic apparaît sur tous les spectres de InP ayant subi un traitement électrochimique dans l'ammoniac liquide (-55°C), c'est donc très probablement un élément correspondant à la signature du film. Si tel est le cas, il est important de vérifier si l'azote de surface entraîne des modifications sur les pics correspondants aux atomes constitutifs de la matrice de InP.

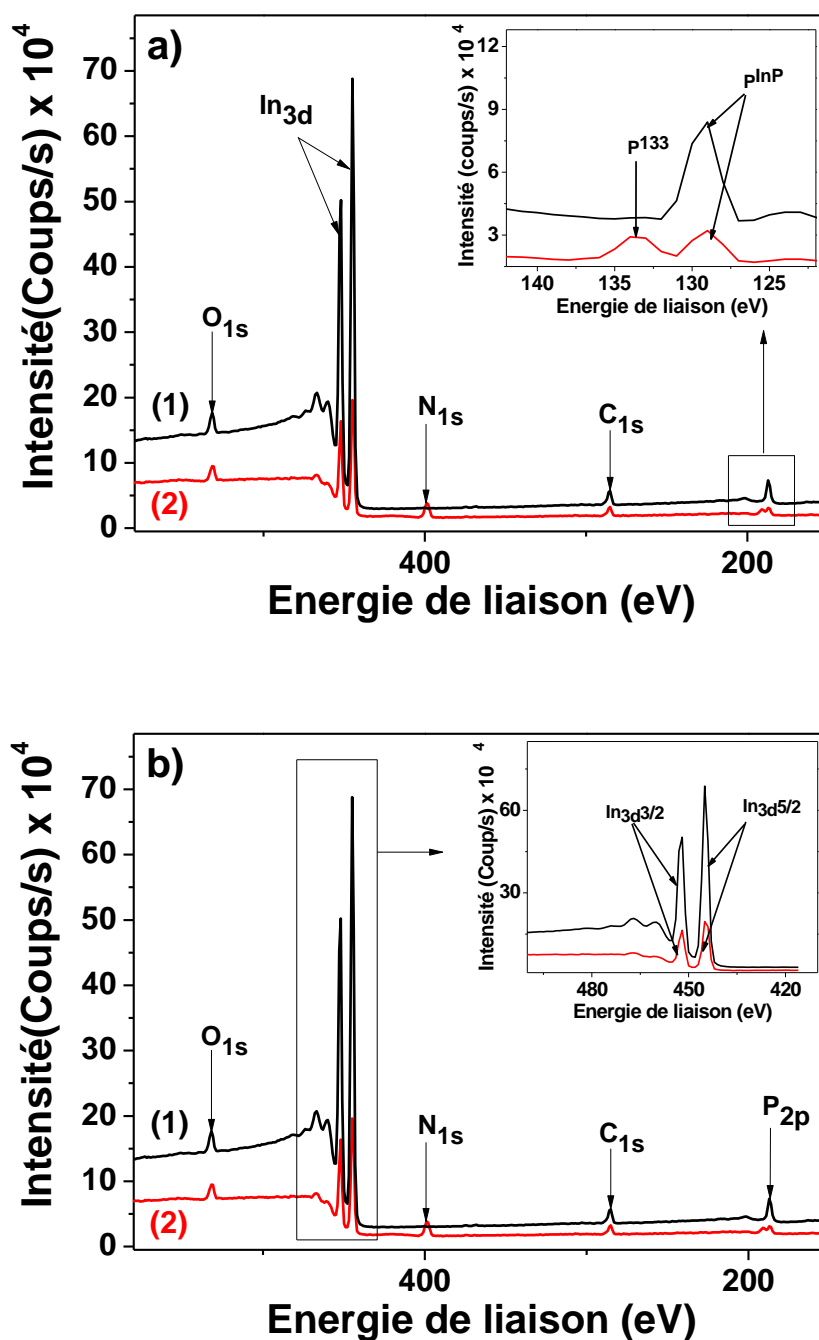


Figure 15: Elargissement des spectres XPS représentant le survey d'un « 10^{18} » avant (1) et après (2) traitement anodique. Figure insérée : (a) agrandissement de la zone du spectre correspondant au phosphore P_{2p} ; (b) agrandissement de la zone du spectre correspondant au de l'indium In_{3d} .

Le spectre général d'un échantillon « 10^{18} » traité dans NH_3 liq, révèle l'apparition d'un pic vers 133eV, absent sur le signal d'un InP-n désoxydé (fig.15.a). Ce pic est présent sur

tous les surveys des échantillons traités. Il semble donc que tout comme l'azote, il est caractéristique de la modification de la surface de l'électrode (formation d'un film ?). Un pic similaire est observé après l'oxydation d'une surface de InP [26]. Ce dernier est défini comme un phosphore d'extrême surface, lié à un oxyde dans le cas d'un traitement anodique en milieu aqueux. Dans le cas présent, ce pic à haute énergie semble correspondre aux atomes de phosphore qui constituent le film de polyphosphazène [7]. Nous choisissons de le noter P^{133} (phosphore haute énergie), pour le différencier du P^{InP} (phosphore de matrice) qui correspond aux atomes de phosphore de la liaison InP.

La figure 15.b révèle qu'après le traitement anodique, les pics de l'indium ne semblent pas être différents de ceux présents sur le survey d'un échantillon non traité. Ce dernier n'intervient donc probablement pas dans la structure du film formé.

Dans cette sous partie, axée sur la signature chimique du film après la vague anodique, nous allons étudier les rapports entre les différents éléments chimiques de la surface. Ces rapports sont calculés à partir du pourcentage atomique obtenu lors de l'analyse du survey avant et après traitement. Ceux auxquels nous nous intéressons sont les suivants : In/P^{InP} , N/P^{133} , P^{133}/P^{InP} , et $(N + P^{133})/(In + P^{InP})$. Chacun de ces rapports, donne des informations sur l'impact du traitement anodique sur la modification chimique de la surface de InP.

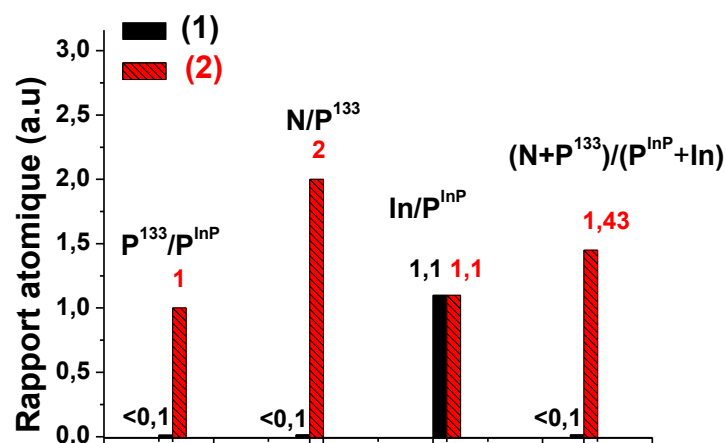


Figure 16 : Rapports atomiques obtenus grâce aux analyses XPS sur un « 10^{18} » avant (1) et après (2) traitement anodique.

La figure 16 révèle qu'après le traitement anodique dans l'ammoniac liquide (- 55°C), le rapport In/P^{InP} reste inchangé, ce qui permet de supposer que la matrice de InP

n'est pas affectée par l'anodisation. Nous observons également une importante augmentation des trois autres rapports qui avant traitement sont tous inférieures à 0,1. Après anodisation de l'électrode, ces derniers sont respectivement égaux, à 1 pour P^{133}/P^{InP} , à 2 pour N/P^{133} , et à 1,43 pour $(N + P^{133})/(P^{InP} + In)$.

Les valeurs de ces ratios sont identiques pour chaque échantillon ayant subi un traitement anodique par voltammétrie cyclique dans NH_3 *liq*. Ce comportement traduit d'une part la reproductibilité de la composition chimique de la surface et d'autre part la réussite des transferts d'un milieu à - 55°C (cellule électrochimique), à une enceinte ultravide (XPS). Fort de cette maîtrise de l'étude de l'état final (vague anodique complète), il semble donc important d'étudier l'évolution de ces ratios, en fonction de la progression de la vague anodique. L'objectif est d'accéder au maximum d'informations pour établir de manière graduelle l'évolution chimique de la surface de InP. Ces résultats sont déterminants pour la compréhension du mécanisme de formation du film.

a.2) Evolution de la signature chimique du film à différents points de la vague anodique.

Pour comprendre comment évolue la chimie de surface de InP-n au cours du traitement anodique, nous avons choisi de stopper la polarisation à différents points de la vague anodique. La stratégie de ces expériences réside sur le couplage systématique entre les mesures électrochimiques et les analyses XPS [36].

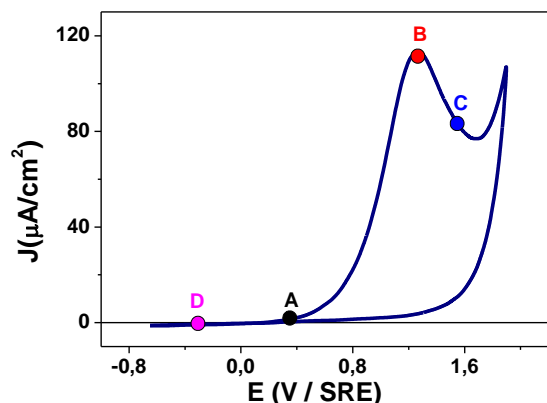


Figure 17 : Voltampérogramme en courant anodique sur « 10^{18} » sous éclaircissement dans l'ammoniac liquide (-55°C) les points a, b, c, d, représentent les différents points d'arrêt du voltampérogramme. Milieu : acide, $\text{pH} = 1$; $[\text{NH}_4\text{Br}] = 0,1\text{M}$; $v = 20\text{mV/s}$; réf : SRE ; $T = -55^{\circ}\text{C}$.

La figure 17 présente une courbe $J = f(E)$, caractéristique du comportement électrochimique général d'une électrode « 10^{18} » dans l'ammoniac liquide pour des polarisations positives. Sur le voltampérogramme, différentes interruptions en potentiel sont effectuées. Chaque arrêt est suivi du retrait de l'échantillon afin d'analyser l'évolution chimique de la surface par XPS. De ce fait, chaque point sur le voltampérogramme correspond à des électrodes différentes. Le point A (pied de vague), le point B (sommet de vague), le point C (après le pic) et le point D (vague anodique complète), correspondent donc à des points singuliers de la vague. Cette étude permet de lier l'évolution de la densité de courant à la composition chimique de la surface de l'électrode. Le calcul de la charge anodique à ces différents points, permet de déterminer la charge induite en A ($Q = 0,07\text{mC/cm}^2$), en B ($Q = 1,35\text{mC/cm}^2$), en C ($Q = 3,9\text{mC/cm}^2$) et en D ($Q = 8\text{mC/cm}^2$).

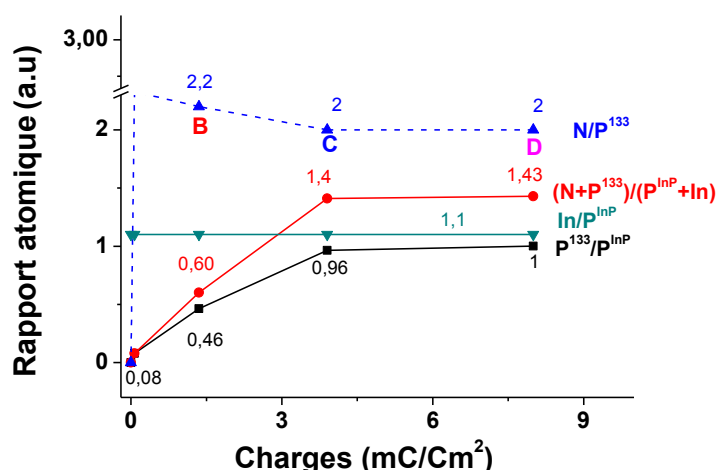


Figure 18 : Evolution des rapports atomiques obtenus par des analyses XPS d'électrodes « 10^{18} » traitées en fonction de la charge associées à chaque points caractéristiques de la vague : sommet de la vague (**B**) ; après sommet de la vague (**C**) ; vague complète (**D**).

La figure 18 présente l'évolution des rapports atomiques aux différents points caractéristiques de la vague anodique en fonction de la charge induite. L'analyse des résultats de cette figure permet d'avancer des hypothèses sur l'évolution chimique du film en fonction de la charge.

- Le rapport $\text{In}/\text{P}^{\text{InP}}$ reste constant ($= 1,1$) tout au long de l'évolution de la description de la vague. La matrice de InP ne semble donc pas être affectée par l'augmentation de la charge anodique à l'interface. Ce rapport est similaire à celui calculé sur un échantillon vierge (avant traitement anodique) et désoxydé. Le film est donc de faible épaisseur.
- Les rapports $\text{P}^{133}/\text{P}^{\text{InP}}$ et $(\text{N}+\text{P}^{133})/(\text{P}^{\text{InP}}+\text{In})$ voient leurs valeurs augmentées très rapidement en fonction de la charge. Le phosphore P^{133} et l'azote (N) sont des atomes qui n'appartiennent pas à la matrice, ils se trouvent tous les deux à l'extrême surface de l'échantillon. L'évolution progressive de ces deux rapports en fonction de la charge, met en évidence une cinétique rapide d'évolution de la composition chimique du film à la surface du semiconducteur. Ces deux rapports se stabilisent autour du point C laissant supposer qu'à partir de ce point nous avons une couverture totale du film en surface.

- Les variables N et P^{133} n'appartiennent pas à la matrice et leurs intégrations restent délicates. Au point A, la couverture du film est très faible (P^{133}/P^{InP} et $(N+P^{133})/(P^{InP}+In) < 0,1$). Pour de faible couverture de film il est difficile de donner une signification au ratio N/P^{133} (point A) sans faire une étude complémentaire (par exemple, utiliser KBr comme sel de fond minimisant ainsi la signature de l'azote pouvant provenir du sel d'ammonium). Toutefois, ce dernier semble se stabiliser à partir d'une charge proche de $4mC/cm^2$ (point C). Il se peut qu'à partir du point C, le film obtienne sa composition chimique définitive. La chute de courant observée après le pic est donc une signature de l'augmentation du taux de couverture à la surface de InP.

Ces études XPS sur plusieurs échantillons associés à différents points singuliers de la vague anodique, ont permis de constater qu'à partir d'une charge proche de $4mC/cm^2$ tous les rapports atomiques de surface semblent se stabiliser (figure 18). Ce résultat est déterminant puisqu'il laisse supposer un recouvrement progressif de la surface de InP par le film en fonction de la charge anodique et ceci jusqu'au point C, correspondant au point après le pic anodique de la vague.

En conclusion, dès le point C nous obtenons un film qui semble couvrant. Il est important de souligner qu'aucune modification des rapports n'est observée pour des charges supérieures à $4mC/cm^2$. Les questions que nous pouvons nous poser à ce stade de notre étude sont les suivantes : Puisqu'aucune évolution des rapports n'apparaît après le point C, dans quelle(s) type(s) de réaction(s) faradiques les charges supplémentaires comprises entre le point C et D sont-elles engagées? Quelles sont les réactions électrochimiques annexes présentent après la formation du film ? Nous allons durant ce chapitre, essayer de répondre à ces questions.

Rappelons que sur les échantillons « 10^{15} », nous avons observé une réponse électrochimique très particulière de l'électrode après passivation (fig. 8). Elle se traduit par l'émergence d'un photocourant stationnaire pour de forte polarisation (fig. 8). Ce comportement est absent sur des « 10^{18} », de ce fait cette réponse semble donc dépendre du taux de dopage. Sur des « 10^{15} », il est donc important de vérifier l'impact de la vague anodique sur la composition chimique de surface de InP-n. Cette étude est complétée par l'évolution de la composition chimique de surface pour de forte polarisation ($E > 1V/SRE$).

b) Influence du taux de dopage.

Nous avons choisi d'étudier l'influence du taux de dopage sur la signature chimique de la composition du film formé sur InP. Les résultats de cette étude sont présentés sur la figure 19

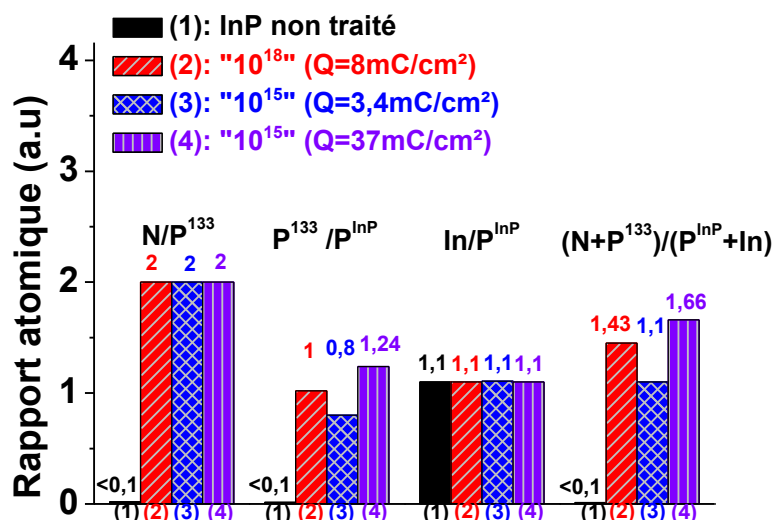


Figure 19 : Rapports atomiques obtenus à partir des analyses XPS sur des électrodes de InP-n : (1) : échantillon " 10^{18} " désoxydé ; (2) : échantillon " 10^{18} " après la vague anodique ; (3) : échantillon " 10^{15} " après la vague anodique, (4) : échantillon " 10^{15} " après la vague anodique suivi de 4 cycles sur le photocourant stationnaire.

La figure 19 montre l'influence du taux de dopage et de la charge appliquée à l'interface sur les rapports atomiques caractéristiques de la formation du film à la surface du semiconducteur. L'étude des résultats observés sur cette figure permet de déduire de nouvelles conclusions sur l'évolution du film en fonction du taux de dopage.

- Les rapports N/P^{133} et In/P^{InP} sont stables, ceux-ci ne dépendent donc ni du taux de dopage, ni de la charge induite par les voltampérogrammes. L'information importante à noter ici est : l'absence d'influence du taux de dopage et de la charge appliquée sur la composition chimique du film.
- Les rapports P^{133}/P^{InP} et $(N+P^{133})/(In+P^{InP})$ sont quant à eux dépendant de la charge induite par les expériences. Une augmentation de ces derniers en fonction de la charge apparait, même si elle ne semble pas linéaire, celle-ci

est néanmoins présente. Une quantité de trou minimale semble donc nécessaire pour l'obtention d'un film totalement couvrant à la surface de InP. Nous observons pour des charges très élevées ($Q \gg 8 \text{ mC/cm}^2$), un très léger épaissement du film, traduit par l'augmentation des rapports P^{133}/P^{InP} et $(N+P^{133})/(In+P^{\text{InP}})$. L'intégration de la charge appliquée sur l'échantillon de type (4) présenté sur la figure 19 est égale à 37 mC/cm^2 . Cette charge anodique est quasiment 10 fois plus élevée que celle nécessaire pour la couverture totale sur « 10^{18} » (fig.18). Les rapports calculés sur ce type d'échantillon, laisse supposer que nous sommes dans un domaine de charge où la dissolution débute. En effet, le fait que les rapports caractéristiques du taux de couverture du film (P^{133}/P^{InP} et $(N+P^{133})/(P^{\text{InP}}+In)$) soit respectivement supérieurs à 1 et à 1,43 peut s'expliquer par la présence de pores, caractéristiques d'un épaissement du film par polymérisation [10-12,27].

En conclusion, le suivi de l'évolution de la composition chimique de la surface en fonction de la charge anodique obtenu par voltammétrie cyclique a permis de mettre en évidence qu'une charge anodique de 4 mC/cm^2 sur « 10^{18} » et de $2,4 \text{ mC/cm}^2$ sur « 10^{15} » est nécessaire pour l'obtention d'un film couvrant sur InP. Le couplage des analyses XPS et des mesures électrochimiques ont révélé que la composition du film est indépendante du taux de dopage. La charge faradique supplémentaire observée sur les « 10^{15} » ne modifie pas la composition chimique du film malgré une réponse électrochimique différente de celle observée sur « 10^{18} ». Néanmoins sur « 10^{18} », pour une courbure de bandes supérieure à 2V, le courant d'obscurité est présent et conduit à la porosification de InP, ce qui ne semble pas être le cas sur « 10^{15} ». En effet, pour une charge 10 fois supérieure nous n'observons qu'une légère augmentation des rapports P^{133}/P^{InP} et $(N+P^{133})/(P^{\text{InP}}+In)$, cette charge ne semble donc pas suffisante pour enclencher la porosification de InP. Il est donc fort probable que la réponse anodique après passivation observée sur « 10^{15} » ne corresponde pas à la formation du film (absence d'épaississement), mais à une autre réaction. Par élimination, il ne resterait qu'une réaction qui pourrait être l'oxydation du solvant.

II Etude de la formation du film par chronoampérométrie (E constant).

1) Description du mode chronoampérométrie.

La chronoampérométrie (potentiostatique) est une des nombreuses techniques utilisée en électrochimie pour l'étude de réactions, mise en jeu au niveau de l'interface électrode de travail / électrolyte. Cette méthode se révèle être un processus alternatif à la voltammétrie cyclique pour l'étude de l'évolution du film à la surface du semiconducteur. Cette dernière apporte également des informations *in situ* nécessaires, pour la compréhension du mécanisme de passivation anodique de InP dans l'ammoniac liquide.

Cette méthode consiste à effectuer un saut de potentiel, entre deux valeurs E1 et E2 et de suivre la décroissance du courant en fonction du temps. Le potentiel E1 est choisi tel que le courant faradique soit nul (potentiel de repos). Le potentiel E2 correspond au potentiel où la réaction électrochimique a lieu. L'évolution de la décroissance du courant en fonction du temps permet pour des temps courts la mise en évidence des phénomènes de limitation du courant soit par la diffusion ou soit par la cinétique de transfert de charge. Durant cette partie, nous allons dans un premier temps décrire la réduction des protons par chronoampérométrie dont le mécanisme est connu sur InP [37]. Ensuite, nous nous intéresserons à l'influence du potentiel imposé sur la décroissance du courant. L'étude du phénomène de passivation sera également faite par cette méthode et enfin nous allons nous intéresser à l'influence de la réponse électrochimique sur la composition chimique de surface.

a) Réduction des protons sur InP.

Nous avons choisi de débiter notre étude sur la réduction des protons sur « 10^{18} » dans l'ammoniac liquide (- 55°C) car son mécanisme est bien établi sur InP-n dans l'ammoniac liquide en milieu acide. Nous avons choisi d'imposer des potentiels - 1,0V/SRE ; - 1,1V/SRE ; - 1,2V/SRE ; - 1,3V/SRE) se situant dans la zone où la réduction des protons s'effectue (figure insérée de fig.20). Les courants cathodiques mesurés à ces potentiels sont de l'ordre de la dizaine de $\mu\text{A}/\text{cm}^2$ afin d'éviter tout phénomène de décomposition cathodique de InP-n.

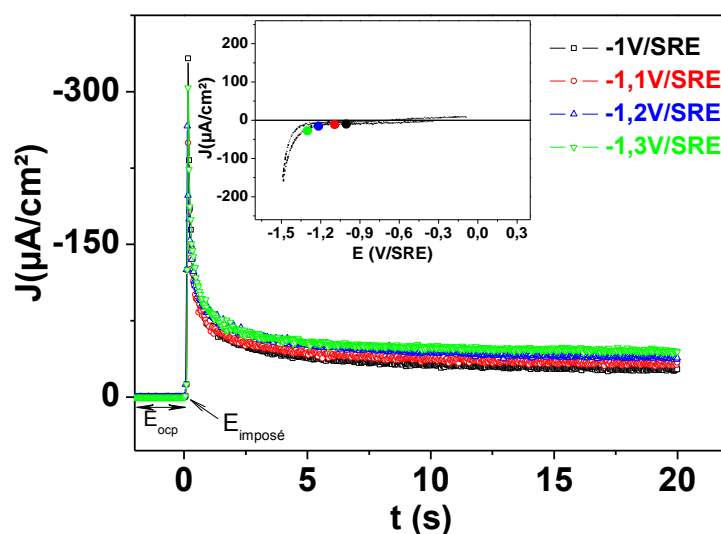


Figure 20 : Chronoampérogrammes de la réduction des protons sur « 10^{18} » à l'obscurité dans l'ammoniac liquide. Les 4 potentiels imposés sont respectivement -1V/SRE (en noir), -1,1V/SRE (en rouge), -1,2V/SRE (en bleu), et -1,3V/SRE (en vert). Milieu : acide, $pH = 1$; $[NH_4Br] = 0,1M$; réf : SRE. $T = -55^\circ C$. Figure insérée : voltampérogramme de la réduction des protons sur « 10^{18} » à l'obscurité dans l'ammoniac liquide et les 4 points correspondants respectivement à : -1V/SRE (en noir), -1,1V/SRE (en rouge), -1,2V/SRE (en bleu), et -1,3V/SRE (en vert). Milieu : acide, $pH = 1$; $[NH_4Br] = 0,1M$; réf : SRE. $T = -55^\circ C$.

Les chronoampérogrammes de la figure 20 montrent que lorsqu'un potentiel cathodique est imposé, il apparaît une décroissance de type exponentielle de la densité de courant jusqu'à une valeur résiduelle proche de 0. Il s'agit de la réduction des protons [37]. L'intensité de ce courant résiduel est fonction du potentiel imposé.

La seule source de protons est le sel de fond ($[NH_4Br] = 0,1M$). Ce sel de bromure d'ammonium est parfaitement soluble dans NH_3 liq, et donne l'acide fort, l'ion ammonium NH_4^+ . Nous avons reporté l'évolution du courant en fonction de l'inverse de la racine carrée du temps sur la figure 21.

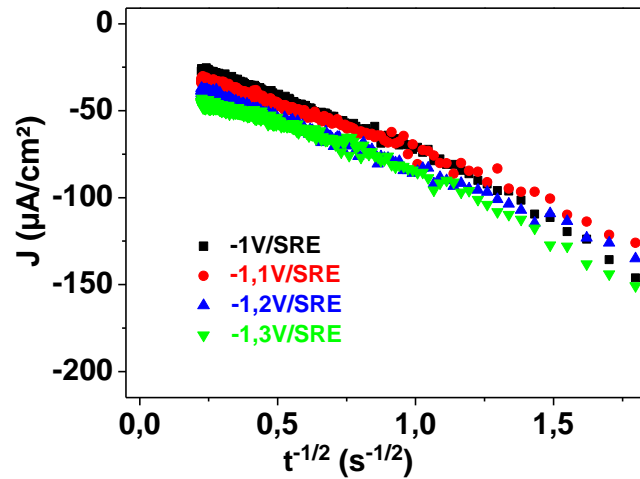


Figure 21 : Evolution de la densité de courant en fonction de $t^{-1/2}$ sur « 10^{18} » dans l'obscurité dans l'ammoniac liquide. Les 4 potentiels imposés sont respectivement -1V/SRE (en noir), -1,1V/SRE (en rouge), -1,2V/SRE (en bleu), et -1,3V/SRE (en vert). Milieu : acide, $pH = 1$; $[NH_4Br] = 0,1M$; réf : SRE. $T = -55^\circ C$.

La figure 21 présente une évolution linéaire de la densité de courant J en fonction de l'inverse de la racine carrée du temps. Le courant de réduction des protons est donc limité par la diffusion des ions NH_4^+ .

D'après la loi de Cottrell [31]:

$$J = \frac{nFD^{\frac{1}{2}}C}{\pi^{1/2}t^{1/2}} \quad (8)$$

Avec :

D : coefficient de diffusion de l'espèce électroactive (m^2/s).

C : concentration de l'espèce électroactive (mol/m^3)

n : nombre de charges échangé

F : constante de Faraday ($A.s/mol$) [31]

La densité de courant est donc limitée par la diffusion des protons de l'électrolyte vers la surface de l'électrode. Cette linéarité est aussi vérifiée pour les temps courts ($t^{-1/2}$ tend vers 0,9). Le mécanisme de réduction des protons met donc en jeu une cinétique de transfert de charges rapide à l'interface.

b) Influence du potentiel imposé sur l'évolution du courant anodique.

Dans cette sous partie, la réponse électrochimique de InP-n « 10^{18} » à pH = 1, dans l'ammoniac liquide (- 55°C) est étudiée sous éclaircissement par chronoampérométrie. Pour cette étude, nous avons choisi trois polarisations fixes, décrivant la vague anodique qui sont respectivement + 0,3V/SRE (pied de vague), + 1,1V/SRE (juste avant le sommet de la vague), et +1,45V/SRE (après le sommet de la vague). Les trois chronoampérogrammes sont présentés sur la figure 22.

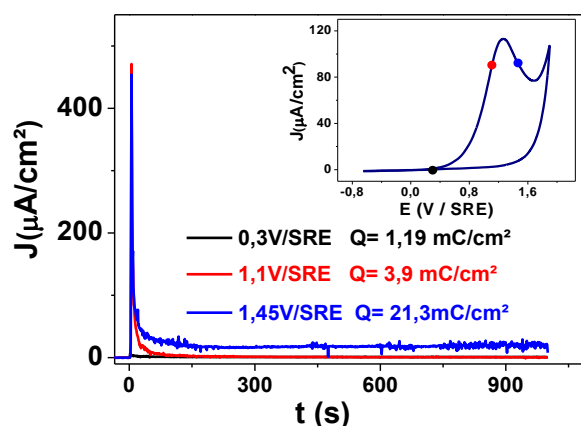


Figure 22 : Chronoampérogrammes en oxydation sur « 10^{18} » sous éclaircissement dans l'ammoniac liquide. Les 3 potentiels imposés sont respectivement : + 0,3V/SRE (en noir), + 1,1V/SRE (en rouge), et + 1,45V/SRE (en bleu). Figure insérée : Voltampérogramme en oxydation sur un InP-n « 10^{18} » sous éclaircissement dans l'ammoniac liquide avec les 3 points correspondants respectivement à : + 0,3V/SRE (en noir), + 1,1V/SRE (en rouge), et + 1,45V/SRE (en bleu). Milieu : acide, pH = 1 ; $[NH_4Br] = 0,1M$; réf : SRE ; $T = - 55^\circ C$.

Lorsqu'un potentiel est appliqué à l'électrode (+ 1,1V/SRE et + 1,45V/SRE), la densité de courant enregistrée atteint presque instantanément une valeur maximale ($J_0 = 460 \mu A/cm^2$), ensuite le courant anodique décroît jusqu'à atteindre une valeur stationnaire non nul notée $J_{stationnaire}$. Pour $E = + 0,3V/SRE$, la valeur de J_0 est bien plus basse puisqu'elle est de $6,2 \mu A/cm^2$. $J_{stationnaire}$ aussi croît avec le potentiel imposé. En effet, cette dernière est respectivement égale à $1,6 \mu A/cm^2$ pour $E = + 0,3V/SRE$, à $2,2 \mu A/cm^2$ pour $E = + 1,1V/SRE$ et à $17 \mu A/cm^2$ pour $E = + 1,45V/SRE$. L'intégration de la charge coulométrique, montre une forte dépendance entre la charge induite et le potentiel appliqué. On constate que pour un temps expérimental similaire (ici 1000 secondes), la charge est

quasiment multipliée par 5, entre un potentiel imposé égal à +1,1V/SRE et un potentiel imposé égal à +1,45V/SRE. Pour déterminer si la décroissance du courant anodique est limitée par la diffusion, nous avons tracé la courbe $J = f(t^{-1/2})$. Les résultats de cette étude sont présentés sur la figure 23.

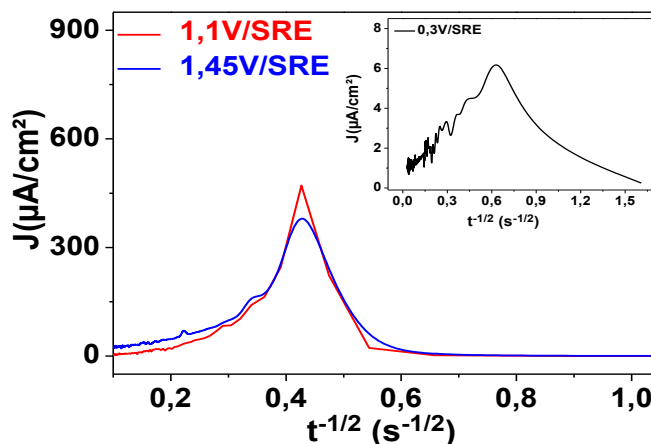


Figure 23 : Evolution de la densité de courant anodique en fonction de $t^{-1/2}$ sur « 10^{18} » sous éclairage dans l'ammoniac liquide ($-55^\circ C$). Les 3 potentiels imposés sont respectivement : +1,1V/SRE (en bleu), et +1,45V/SRE (en rouge). Figure insérée : Evolution de la densité de courant anodique en fonction de $t^{-1/2}$ sur « 10^{18} » à l'obscurité dans l'ammoniac liquide pour un potentiel imposé de +0,3V/SRE. Milieu : acide, $pH = 1$; $[NH_4Br] = 0,1M$; réf : SRE. $T = -55^\circ C$.

Il est important de rappeler ici que les temps courts correspondent aux $t^{-1/2}$ élevés et les temps longs aux $t^{-1/2}$ faibles (proche de 0). Dans aucune de ces plages de temps une linéarité de la densité de courant en fonction de $t^{-1/2}$ n'est apparente. L'évolution du courant anodique n'est donc pas limitée par la diffusion. Nous retrouvons donc la même conclusion que celle obtenue par voltammetrie cyclique (Partie I, 3) : le courant anodique est donc limité par la cinétique de transfert de charge. La décroissance du courant rappelle celle observée en milieu aqueux à $pH = 9$ [4]. Celle-ci est attribuée à la formation d'oxydes de type « $InPO_4$ » à la surface de InP [4]. L'évolution de J en fonction du temps est caractéristique de la formation d'un film à la surface de InP. Dans l'ammoniac liquide, la passivation de la surface résulte de la formation progressive du film de phosphazène. La charge anodique nécessaire pour l'obtention d'un film couvrant sur InP est proche de 4 mC/cm^2 pour $E_{\text{imposé}} = 1,1\text{V/SRE}$. Cette charge est suffisamment élevée pour assurer la couverture totale de la surface [13,36]. Ce

résultat montre que même si la surface est totalement ou très peu passivée, la décroissance de la densité de courant anodique n'est pas contrôlée par un processus de diffusion. Nous avons vu que la seule espèce susceptible de diffuser est le Br^- (partie I, 3). Même si sa diffusion reste très peu probable (partie I, 3), il reste à vérifier si le coefficient de diffusion est modifié par la rugosité du film. En effet, la densité de courant peut être fortement affectée par la rugosité de surface, qui est généralement irrégulière tant sur le plan atomique que géométrique. La surface modifiée engendre alors des densités de courant non homogènes, qui s'écartent du comportement idéal de Cottrell [31]. Pajkossy et *al* [38,39] ont publié des articles consacrés à la diffusion sur une surface fractale. Pour tenter de remédier à des écarts éventuels par rapport à l'équation de Cottrell, la densité de courant peut se décomposer en $(D_f-1)/2$, où D_f est une dimension fractale. On peut alors considérer deux processus différents qui nécessitent deux coefficients singuliers : un associé à la diffusion du sel, selon la loi Cottrell ($j = f(t^{-1/2})$) et un autre à travers le film de phosphazène. De cette façon, les densités de courant ont été rapportées en fonction de " $t^{-1/2} + t^{-a}$ " (fig. 24, ligne pointillée). Avec " a " un nombre décimal compris entre 0 et 1.

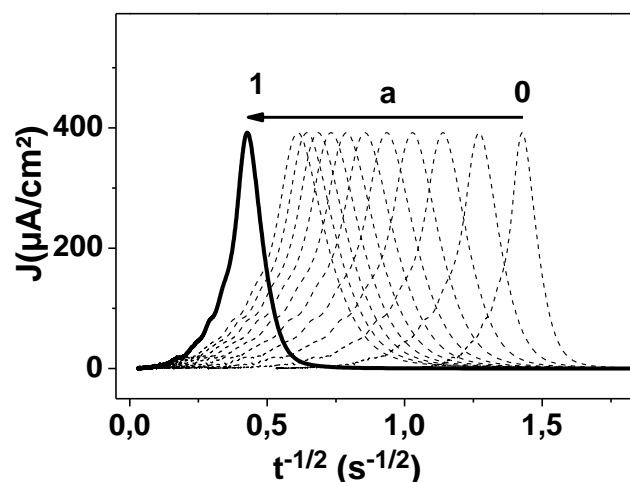


Figure 24: Evolution de la densité de courant anodique en fonction de $t^{-1/2}$ (en gras), et J vs $(t^{-1/2} + t^{-a})$, où " a " est un nombre décimal compris entre 0 et 1 ; sur « 10^{18} » sous éclairement dans l'ammoniac liquide (-55°C) à un potentiel imposé $E = +1,1\text{V/SRE}$. Milieu : acide, $\text{pH} = 1$; $[\text{NH}_4\text{Br}] = 0,1\text{M}$; réf : SRE. $T = -55^\circ\text{C}$.

Quel que soit le potentiel appliqué, une variation irrégulière du courant est observée entre $t = 0,25\text{ s}$ ($t^{-1/2} = 2\text{ s}^{-1/2}$) et 25 s ($t^{-1/2} = 0,2\text{ s}^{-1/2}$). Même en considérant l'égalité suivante :

$j = f(t^{-1/2} + t^{-a})$ (fig. 23, lignes en pointillées), la densité de courant ne vérifie jamais la loi de Cottrell [40]. Ce résultat confirme un mécanisme limité par la cinétique de transfert de charge, révélant ainsi que le processus anodique est bien sous contrôle cinétique.

2) Mise en évidence du phénomène de passivation.

Au potentiel +1,1V/SRE, six chronoampérométries (CA) successives sont effectuées. La décroissance du courant anodique est présentée sur la figure 25. Une importante chute (facteur 10) de la densité de courant apparaît entre la 1^{ère} CA et la 3^{ème} CA. Cependant, les 3 dernières CA semblent se superposer. La diminution du courant au cours des 3 premières CA semble être une signature du phénomène de passivation [40]. La chute du courant anodique en fonction du nombre de CA, traduit bien la désactivation de la surface par le film. Dans la littérature, des traitements anodiques faits sur électrodes de platine et alliages (Pt-Me avec Me= Ir, Ni, Ru) en solution ammoniacale, montrent que la décroissance du courant, correspond à l'oxydation de NH₃ [41–43]. Cette décroissance s'explique par un phénomène de désactivation, dû à la présence d'azotes adsorbés (N_{ads}) à la surface de l'électrode de travail. Les analyses XPS révèlent la présence d'azote, après le traitement anodique, confirmant ainsi l'implication de l'ammoniac, dans la formation du film. La présence d'azote dans le film recouvrant InP permet d'envisager un mécanisme de désactivation des sites réactionnels, similaire à celui observé sur Pt et alliages (Pt-Me avec Me = Ir, Ni, Ru). Nous pouvons supposer que l'évolution de la densité de courant J en fonction du temps est directement proportionnelle à l'intégration de la charge anodique consommée, comme l'indique la relation suivante :

$$J(t) = a - k \left[\int_0^t J(t) dt \right] \quad (9)$$

Avec : a et k des constantes.

Lorsqu'on dérive la relation 9 on obtient l'équation différentielle suivante :

$$J'(t) + k \times J(t) = 0 \quad (10)$$

L'intégration de cette dernière permet d'obtenir la relation ci-dessous :

$$J(t) = J_0 \times e^{-kt} \quad (11)$$

La relation (11) correspond à l'évolution de la courbe $J = f(t)$. Cette évolution correspond à la décroissance exponentielle du courant obtenue en mode chronoampérométrie.

À partir de la relation (11), K.Endo et *al.*[44] ont réussi à calculer la constante de désactivation, d'un alliage binaire à base de $Pt_{1-x}Me_x$ ($Me = Ir, Ru, Ni$). Cette constante est calculée en traçant, $\ln J(t)$ en fonction de t , grâce la formule suivante :

$$\ln[J(t)/(A \cdot cm^{-2})] = \ln[J_0/(A \cdot cm^{-2})] - kt \quad (12)$$

La relation (12) révèle une décroissance linéaire du logarithme népérien de la densité de courant J en fonction du temps (figure insérée de la fig.25). La pente ($-k$) de la droite déterminée dans la zone de temps $t > 1$ secondes, correspond à la constante de désactivation de la surface.

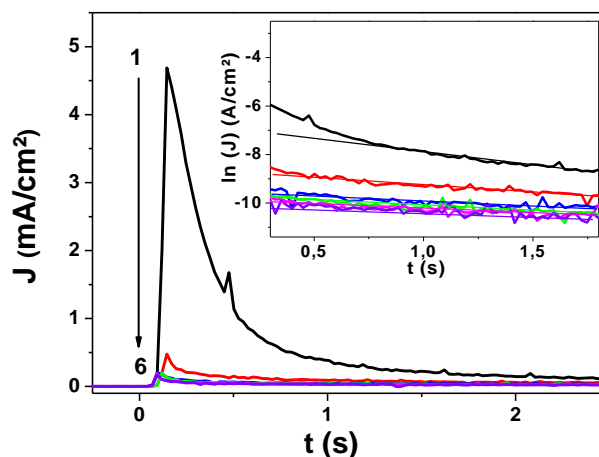


Figure 25: Six chronoampérogrammes (CA) en oxydation sur « 10^{18} » sous éclaircissement dans l'ammoniac liquide à un potentiel imposé $E = +1,1V/SRE$: respectivement 1^{er} CA (en noir), 2^{ème} CA (en rouge), et 3^{ème} CA (en bleu), 4^{ème} CA (en vert), 5^{ème} CA (en rose), 6^{ème} CA (en violet). Figure insérée : Evolution de $\ln(J)$ en fonction du temps sur InP-n « 10^{18} » sous éclaircissement dans l'ammoniac liquide à un potentiel imposé $E = +1,1V/SRE$: respectivement 1^{er} CA (en noir), 2^{ème} CA (en rouge), et 3^{ème} CA (en bleu), 4^{ème} CA (en vert), 5^{ème} CA (en rose), 6^{ème} CA (en violet). Milieu : acide, $pH = 1$; $[NH_4Br] = 0,1M$; réf : SRE. $T = -55^\circ C$.

Cette constante est liée à la charge anodique et croît en fonction de la charge anodique. Son évolution en fonction de la charge est présentée sur la figure 26. La constante de désactivation de la surface de InP-n varie ainsi de $-0,9\text{s}^{-1}$ à -10^{-2}s^{-1} . Une forte augmentation est observée pour des charges supérieures à $1,3\text{mC}/\text{cm}^2$. Ensuite, elle semble se stabiliser pour une charge anodique proche de $2,5\text{mC}/\text{cm}^2$. Ce résultat est en parfait accord avec les analyses XPS. En effet, ces dernières révèlent une stabilisation des rapports atomiques (fig.18), à partir d'une charge proche de $4\text{mC}/\text{cm}^2$ [36].

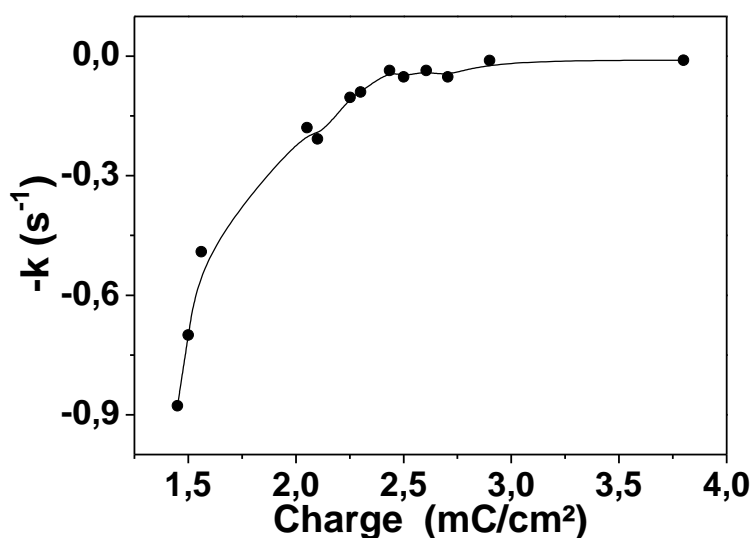


Figure 26: Evolution de la constante de désactivation en fonction de la charge anodique induite sur « 10^{18} » sous éclairage dans l'ammoniac liquide à un potentiel imposé $E = 1,1\text{V}/\text{SRE}$. Milieu : acide, $\text{pH} = 1$; $[\text{NH}_4\text{Br}] = 0,1\text{M}$; réf : SRE. $T = -55^\circ\text{C}$.

D'après la littérature, la désactivation de la surface du Pt en milieu ammoniacal provient de l'azote adsorbé (N_{ads}), qui se comporte comme un poison au cours de l'oxydation de NH_3 [43–45]. La formation de N_{ads} est supposée être l'étape limitante de cette réaction électrochimique [42]. La présence de N_{ads} engendre une diminution de l'activité électrocatalytique du Pt au cours de l'oxydation de NH_3 . Comme observé en solution ammoniacale, l'oxydation de l'ammoniac peut également être suggérée dans $\text{NH}_3 \text{ liq}$, au cours de la formation du film de phosphazène sur InP. Tout comme sur le Pt [44], le courant stationnaire observé par chronoampérométrie (fig.25) peut également être associé à l'oxydation de l'ammoniac sur la surface de l'échantillon traité.

Par chronoampérométrie, l'influence du potentiel sur la constante de désactivation a aussi été étudiée. Les chronoampérométries ont été effectuées à différents potentiels

(+ 0,3V/SRE ; + 1,1V/SRE, + 1,3V/SRE et + 1,45V/SRE) et les constantes de désactivation ont été extraites à partir de la relation (12). Les résultats de cette étude sont reportés sur la figure 27.

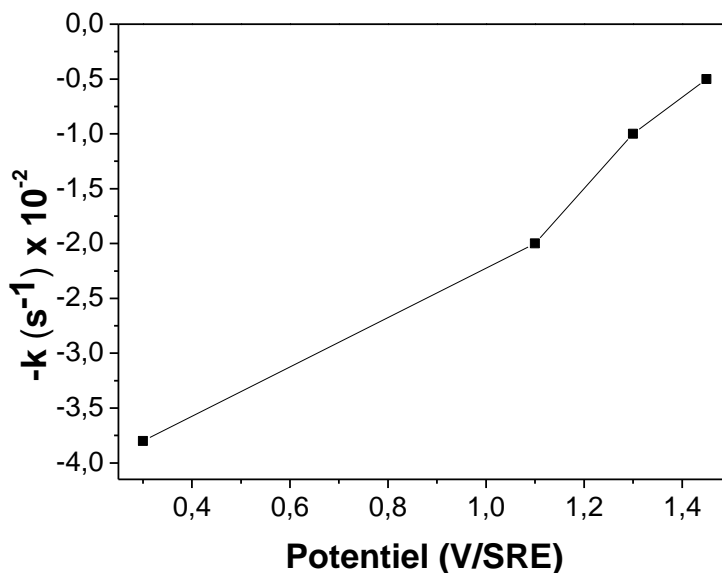


Figure 27 : Variation de la constante de désactivation ($-k$) sur « 10^{18} » en fonction du potentiel imposé. Milieu : acide, $\text{pH} = 1$; $[\text{NH}_4\text{Br}] = 0,1\text{M}$; réf : SRE. $T = -55^\circ\text{C}$.

On constate que la constante de désactivation augmente avec le potentiel appliqué (figure 27). La constante de désactivation est multipliée par un facteur 7 pour une variation de potentiel de + 0,3V/SRE à + 1,45V/SRE. Toutefois, cette augmentation n'est pas réellement linéaire, en effet, on entrevoit une inflexion de la courbe à partir de + 1,3V/SRE. La constante de désactivation tend donc vers une valeur égale à $-0,5 \times 10^{-2} \text{ s}^{-1}$. Durant cette étude, nous avons ainsi mis en évidence la dépendance entre la valeur de $-k$ et le potentiel imposé ($E_{\text{imposé}}$). Par ailleurs, la variation de $-k$ en fonction du potentiel imposé a aussi été observée par Endo *et al.* sur platine et alliage en milieu ammoniacale [37].

Précédemment, nous avons étudié la décroissance de la densité courant pour différents potentiels imposés. On constate que son allure dépend du potentiel appliqué, en est-il de même pour la composition chimique de la surface ?

Nous avons effectué en parallèle des analyses XPS d'échantillons ayant subi une anodisation à différents potentiels. L'objectif est de déterminer l'existence d'une relation entre l'analyse *in situ* des constantes de désactivation $-k$ et l'évolution des rapports atomiques (caractérisation *ex situ*) de surface.

3) Influence du potentiel imposé sur la composition chimique du film.

Au cours de la passivation de InP, nous avons défini une constante de désactivation ($-k$) variant avec le potentiel imposé. Grâce aux analyses chimiques de surface (XPS), nous avons pu suivre aussi l'évolution de la constante de désactivation en fonction d'un rapport significatif de la modification de l'interface : P^{133}/P^{InP} . Les résultats sont reportés sur la figure 28.

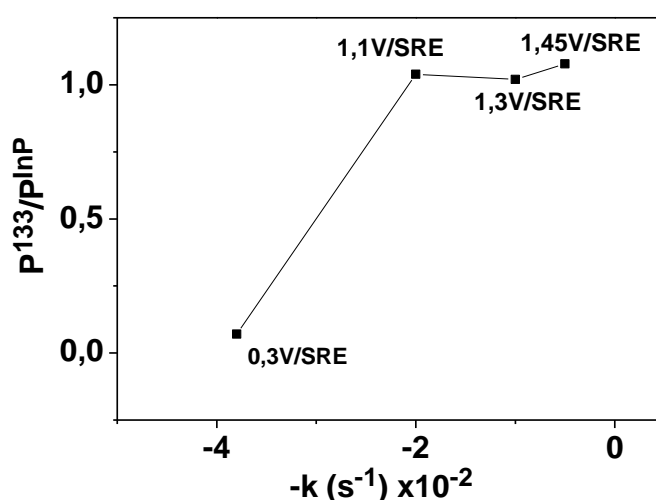


Figure 28 : Variation du rapport P^{133}/P^{InP} en fonction de la constante de désactivation ($-k$), obtenue pour différents potentiels appliqués sur « 10^{18} » durant l'anodisation dans l'ammoniac liquide. Milieu : acide, $pH = 1$; $[NH_4Br] = 0,1M$; réf : SRE. $T = -55^{\circ}C$.

Nous observons une évolution progressive du rapport P^{133}/P^{InP} en fonction de la constante de désactivation de la surface. De nouveau, cette variation n'est pas linéaire mais elle atteint un plateau pour un rapport P^{133}/P^{InP} égal à 1. Ce plateau est obtenu à partir d'une constante $-k$ égale à $-2 \times 10^{-2} s^{-1}$. Il est important de noter que cette constante est associée à une polarisation de 1,1V/SRE. Il existe donc un potentiel seuil (soit une constante $-k$) pour lequel la passivation s'opère. Pour un potentiel appliqué égal à + 0,3V/SRE, la passivation est très peu marquée ($P^{133}/P^{InP} = 0,07$). En effet, à cette polarisation est associée une constante de désactivation deux fois plus faible ($-k = -3,7 \times 10^{-1} s^{-1}$).

Par ailleurs, sur la figure 29 est rapportée l'évolution des différents rapports atomiques caractéristiques de la modification chimique de la surface de InP en fonction de la charge anodique. Ces charges correspondent à celles engagées lors des différentes chronoampérométrie ($E_{imp} = 0,3V/SRE$, $1,1V/SRE$ et $1,45V/SRE$) (fig. 22).

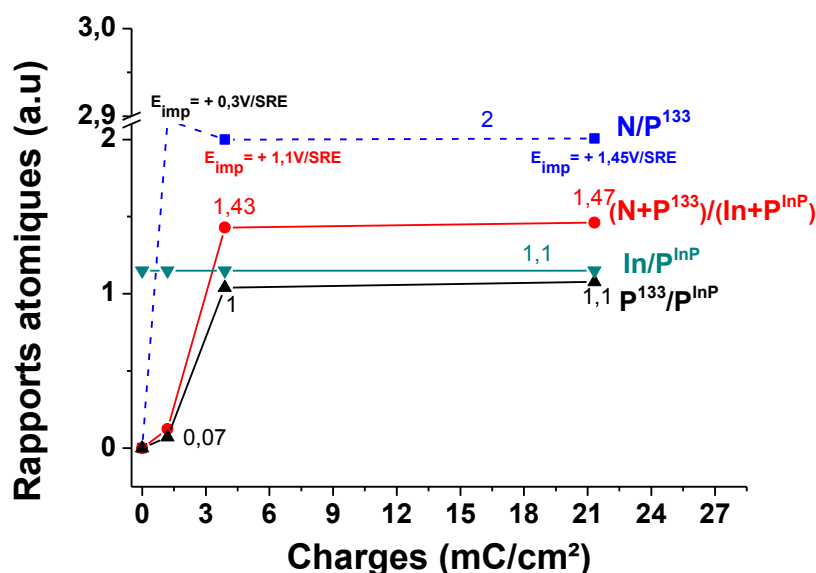


Figure 29 : Evolution des rapports atomiques obtenus par analyses XPS en fonction de la charge correspondant aux chronoampérométries ($E_{imp} = +0,3V/SRE$) ; avant le sommet de la vague ($E_{imp} = +1,1V/SRE$) ; après le sommet de la vague ($E_{imp} = +1,45V/SRE$).

La figure 29 décrit la variation des rapports atomiques caractéristiques lors de la formation du film à la surface du semiconducteur. L'étude des résultats observés sur cette figure permet de déduire de nouvelles conclusions sur l'évolution du film en fonction de la charge et du potentiel

Le rapport In/P^{133} est constant en fonction de la charge et reste similaire à celui d'un échantillon désoxydé (sans traitement). Malgré une charge imposée de $21,3mC/cm^2$ ($E_{imp} = +1,45V/SRE$), la matrice de InP ne semble donc pas affectée.

- Les rapports P^{133}/P^{InP} et $(N+P^{133})/(P^{InP}+In)$ augmentent très rapidement en fonction de la charge, et se stabilisent autour de la valeur « 1 » pour le premier et aux alentours de 1,43 à partir d'une charge égale à $4mC/cm^2$. Ces rapports restent quasi constants (petite augmentation des rapports P^{133}/P^{InP} et $(N+P^{133})/(P^{InP}+In)$ qui passe respectivement de 1 à 1,1 pour le premier et de 1,43 à 1,47 pour le second) même si la charge anodique

augmente jusqu'à 21mC/cm². Ce résultat suggère l'absence d'épaississement du film à la surface de InP et ce malgré une charge appliquée 5 fois supérieure à 4mC/cm².

- Tout comme par voltammétrie cyclique (point A), l'intégration des variables n'appartenant pas à la matrice (N et P¹³³) restent délicates pour des taux de couverture très faibles ($P^{133}/P^{InP} < 0,1$). Notons, que pour de faible taux de couverture ($E_{imposé} = + 0,3V/SRE$) il est difficile de donner une signification au ratio N/P^{133} sans faire une étude complémentaire (par exemple, utiliser KBr comme sel de fond minimisant ainsi la signature de l'azote pouvant provenir du sel d'ammonium). Néanmoins, à partir d'une charge proche de 4mC/cm² et un potentiel imposé suffisant pour l'obtention d'une constante de désactivation proche de $-2 \times 10^{-2}s^{-1}$ (ici $E_{imposé} = + 1,1V/SRE$), le rapport N/P^{133} se stabilise autour d'une valeur égale à 2.

Cette étude permet de constater qu'à partir d'une charge égale à 4mC/cm², tous les rapports atomiques pertinents relatifs à la composition du film se stabilisent. Les résultats présentés ici sont similaires à ceux observés en voltammétrie cyclique. En effet, une charge proche de 4mC/cm², semble être nécessaire pour l'obtention d'un film couvrant sur InP par ces deux techniques électrochimiques. La chronoampérométrie, nous a permis de travailler avec des charges très élevées (plus d'une vingtaine de mC/cm²). Ainsi, pour les charges supérieures à 4mC/cm² aucune modification des rapports n'est observée. Pour $E_{imposé} = 1,45V/SRE$ et impliquant une charge anodique de 21mC/cm², la décroissance du courant se stabilise vers 17,5μA/cm². Ce courant stationnaire n'est pas négligeable et résulte donc d'un transfert de charge faradique à l'interface. Malgré une charge élevée (21mC/cm²), aucun épaississement du film n'est révélé par les analyses XPS. Par chronoampérométrie, la présence d'un courant stable non nul peut rappeler l'oxydation de l'ammoniac en N₂ comme sur Pt et ses alliages [44]. Cette réaction faradique pourrait donc avoir lieu après formation du film. Toutefois, il reste néanmoins une autre hypothèse, celle d'un régime de formation/dissolution du film à la surface de InP à vitesse constante, expliquant ainsi la densité de courant J non nulle et constante. Comme par voltammétrie cyclique, la chronoampérométrie conduit aux mêmes interrogations. Puisqu'aucun épaississement du film n'est constaté alors dans quelle(s) réaction(s) faradiques les charges supplémentaires sont-elles engagées ? Quelles sont les réactions électrochimiques annexes observées après la formation du film ?

En conclusion, l'étude du comportement électrochimique de InP en courant anodique dans l'ammoniac liquide (- 55°C) par chronoampérométrie révèle que la variation du courant anodique, ne vérifie pas la loi de Cottrell, confirmant ainsi l'absence de limitation du courant

par la diffusion. Pour des temps courts le courant est limité par la cinétique de transfert de charge (confirmant ainsi le résultat observé par voltammétrie cyclique). Par ailleurs, une constante de désactivation de la surface de InP a été déterminée, grâce à la variation linéaire $\ln [J/(A/cm^2)]$ en fonction du temps. Cette constante augmente avec le potentiel appliqué. Il existe un potentiel seuil à partir duquel la désactivation de la surface a lieu. En effet, pour E imposé égal ou supérieur à 1,1V/SRE, et une charge supérieure à 4mC/cm², le rapport P^{133}/P^{InP} atteint sa valeur maximale, égal à 1, et ce malgré une augmentation de la charge anodique aucun épaissement du film n'est observé. Expérimentalement, nous avons pu attribuer une constante de désactivation seuil égale à $-2 \times 10^{-2} s^{-1}$.

III Etude de la formation du film par chronopotentiométrie (J constant).

Cette méthode, consiste à imposer une densité de courant (J) constante, et de mesurer l'évolution du potentiel de l'électrode en fonction du temps. Cette technique est aussi connue sous le nom de chronopotentiométrie ou mode galvanostatique. Le passage de ce courant anodique positif et constant entraîne l'oxydation à vitesse constante d'espèces électroactive se trouvant en surface ou au voisinage de l'électrode. Ce dernier se trouve alors portée à un potentiel dont la valeur est caractéristique du système « rédox » considéré dans le mécanisme anodique. La présentation rapide du mode chronopotentiométrique, nous montre l'intérêt qu'apporte cette technique pour la compréhension du mécanisme de passivation de InP. Comme précédemment, un couplage systématique entre les mesures électrochimiques et les analyses XPS de la composition chimique de surface est également décrit.

1) Description de la courbe chronopotentiométrie.

a) Historique des travaux antérieurs de l'équipe.

Les traitements galvanostatiques ont été observés pour différentes valeurs de densité de courant. L'évolution du potentiel en fonction du temps a été ainsi étudiée pour différents

ordres de grandeurs de courants. Le premier ordre de grandeur de courant étudié se situe entre $0,1\text{mA/cm}^2$ et 40mA/cm^2 .

Ces premiers résultats ont été obtenus durant la thèse de Alexandra Eb soutenue en 2009, au sein de l'équipe EPI [10]. Elle a décrit le comportement anodique de InP-n dans l'ammoniac liquide (-55°C), pour différentes densités de courant (J). Elle a ainsi pu déterminer trois domaines de J, avec trois comportements électrochimiques distincts :

- Domaine I : $J < 0,1\text{mA/cm}^2$, le potentiel évolue jusqu'à atteindre un potentiel stable compris entre $1,5\text{V/SRE}$ et 2V/SRE . Ce traitement anodique entraîne la formation du film mais aucune modification perceptible au MEB de la surface de InP (absence de pores). La charge induite dans ce domaine est autour de quelques mC/cm^2 .
- Domaine II : J compris entre $0,1$ et 1mA/cm^2 , les courbes $E = f(t)$ sont très reproductibles, le potentiel atteint rapidement 2V/SRE et se stabilise autour de cette valeur. À la surface de l'échantillon se forme alors un film épais amorphe. L'intégration de la charge coulométrique, dans ce domaine avoisine 1C/cm^2 .
- Domaine III : $J > 1\text{mA/cm}^2$, il apparaît un comportement électrochimique oscillatoire, c'est-à-dire que des variations de potentiel autour de la valeur 3V/SRE sont observées. Ce phénomène oscillatoire en potentiel dépend uniquement de Q, et est parfaitement reproductible. Il entraîne au niveau de la surface, la formation d'une couche poreuse de type *t*-CIO (Tortuous Current Line Oriented pores). La charge anodique dans ce domaine est supérieure à 1C/cm^2 .

L'étude détaillée des courbes $E = f(t)$ pour $J > 1\text{mA/cm}^2$, révèle une évolution en trois étapes : nucléation des pores (1^{ère} étape), croissance de la première couche poreuse (2^{ème} étape), croissance et décollement périodique de ces couches (3^{ème} étape) [11].

Le second ordre de grandeur de courant étudié :

$$10\mu\text{A/cm}^2 \leq J \leq 20\mu\text{A/cm}^2.$$

Les résultats exposés lors de cette étude, ont été obtenus durant la thèse de Oula El Ali [46], soutenue en 2012, au sein du laboratoire. Elle a mis en évidence, l'influence des plus faibles densités de courant sur la courbe $E = f(t)$.

- La première étude a été faite pour $J = 20\mu\text{A/cm}^2$ à l'obscurité. Une augmentation quasi instantanée du potentiel est observée, ce dernier passe du potentiel de repos E_{ocp} à un potentiel égal à $+1,6\text{V/SRE}$ en quelques

secondes. Il décroît ensuite durant 400 secondes et se stabilise à 1,5V/SRE, cette stabilisation du potentiel est observé jusqu'à la fin de l'expérience (sur 500 secondes). La valeur de la charge anodique induite durant ces expériences est de 18mC/cm^2 . Les analyses XPS des électrodes ayant subi ce traitement sont similaires à ceux traitées par voltammétrie cyclique (vague anodique). En effet, aucun épaissement du film n'est observé.

- Pour la seconde étude la valeur de densité de courant imposé est $J = 10\mu\text{A/cm}^2$ sous éclairnement. La variation de potentiel est moins soudaine que celle décrite précédemment. En effet, cette dernière semble évoluer de façon graduelle, et se stabilise autour de la valeur + 1,3V/SRE. Il est intéressant de noter ici que cette valeur de stabilité, correspond à la valeur du potentiel de pic. Les analyses XPS ne présente pas d'épaissement du film sur la surface de InP, et les rapports atomiques sont similaires à ceux calculés sur un échantillon ayant subi une vague anodique.

Ces divers résultats antérieurs ont montré que pour une gamme de densité de courant, $J > 1\text{mA/cm}^2$, des modifications conséquentes du substrat (porosification, épaissement du film) sont observées. Par ailleurs les densités de courant comprises entre $10\mu\text{A/cm}^2$ et $20\mu\text{A/cm}^2$ induisent des charges anodiques élevées (8mC/cm^2). L'objectif de ce travail est étudier la formation du film sans altérer la matrice. Par conséquent, sous éclairnement, de faible densités de courant sont imposées à l'interface ($J \leq 1\mu\text{A/cm}^2$) en limitant aussi la charge anodique induite ($Q < 0,6\text{mC/cm}^2$).

b) Influence de la densité de courant imposé : J très faible ($J < 1\mu\text{A/cm}^2$).

Au préalable, tout échantillon doit parfaitement être désoxydé (trempage dans HCl 2M durant 2 min) avant tout traitement anodique dans l'ammoniac liquide (-55°C) car les oxydes y sont stables [14]. Durant ces travaux de thèse, nous avons choisi d'imposer des densités de courant inférieures ou égales à $1\mu\text{A/cm}^2$.

La figure 30 montre la variation du potentiel interfacial de InP-n, lors du traitement anodique par chronopotentiométrie ($J = 0,7\mu\text{A/cm}^2$) sous éclairnement. Cette variation est extrêmement reproductible dès lors que la surface est parfaitement désoxydée.

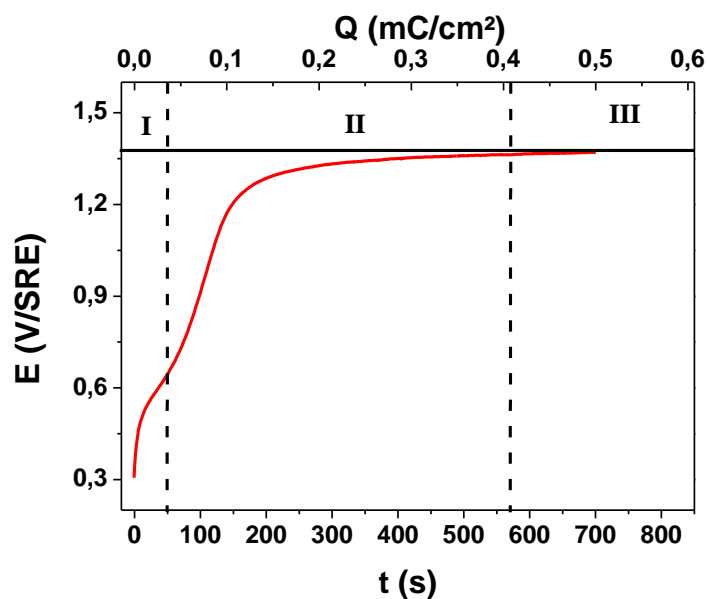


Figure 30 : Chronopotentiogramme ($J = 0,7 \mu\text{A}/\text{cm}^2$) dans l'ammoniac liquide sur « 10^{18} ». Milieu : acide, $\text{pH}=1$; $[\text{NH}_4\text{Br}] = 0,1\text{M}$; sous éclairnement ; réf. : $T = -55^\circ\text{C}$.

Durant l'anodisation en mode galvanostatique ($J < 1 \mu\text{A}/\text{cm}^2$), le potentiel croît de façon moins brusque en fonction du temps, que lorsqu'on impose une densité courant anodique de l'ordre d'une dizaine de $\mu\text{A}/\text{cm}^2$ [46]. La figure 30 peut être décomposée en trois zones bien distinctes, chacune caractéristique d'une étape de la formation du film. Les résultats de cette étude sont présentés sur la figure 31.

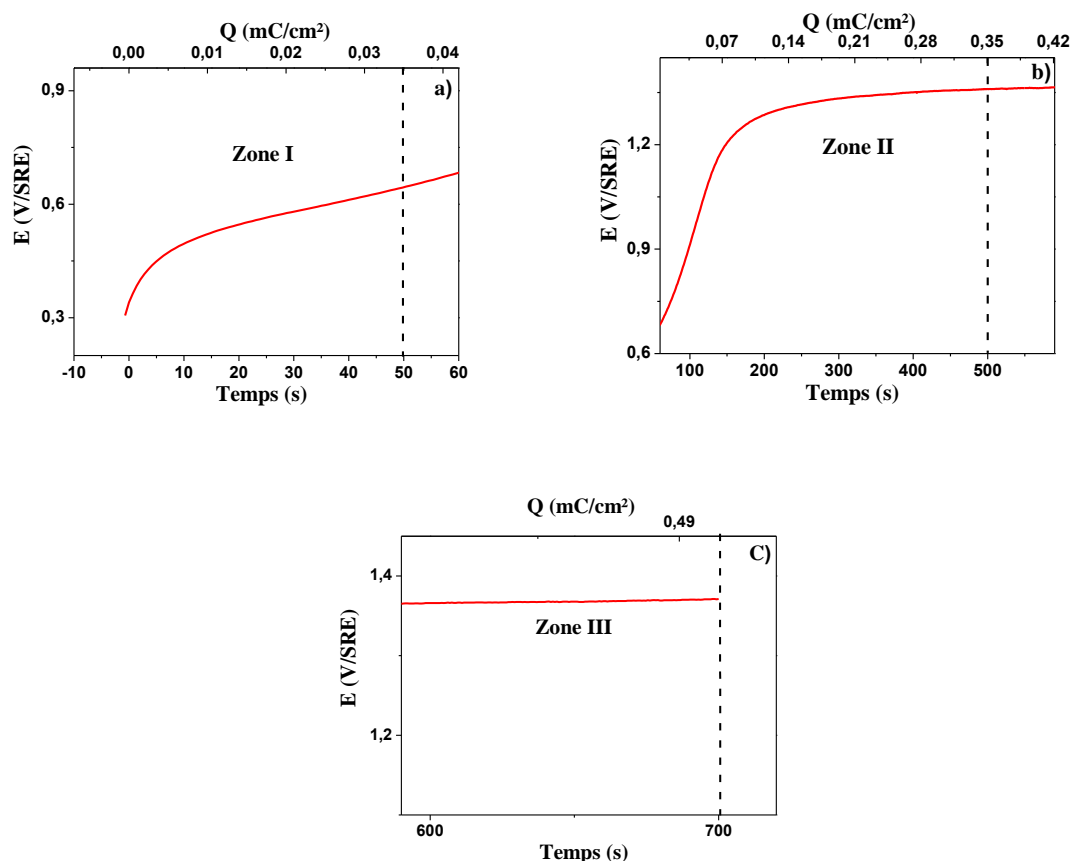


Figure 31 : Chronopotentiogrammes ($J = 0,7 \mu\text{A}/\text{cm}^2$) dans l'ammoniac liquide sur « 10^{18} », agrandissement de la zone I (a); agrandissement de la zone II (b), agrandissement de la zone III (c). Milieu : acide, $\text{pH} = 1$; $[\text{NH}_4\text{Br}] = 0,1\text{M}$; sous éclaircissement ; réf. : $T = -55^\circ\text{C}$.

- Zone I (fig.31.a) : ce domaine peut être subdivisé en 2 régimes caractérisant la modification de la surface lors de l'anodisation.
 - 1^{er} régime : Variation rapide du potentiel (E) interfacial de presque 200mV. En effet, ce dernier passe de E_{ocp} (+ 0,3V/SRE) jusqu'à une valeur de potentiel proche de + 0,53V/SRE. Ce régime dure une dizaine de secondes. Il peut être associé à la phase de déclenchement de la réaction anodique.
 - 2^{ème} régime : Situé entre + 0,53V/SRE et 0,66V/SRE, le potentiel est quasi stationnaire dans ce domaine. On observe dans cette zone I, une variation de près de 400mV par rapport au potentiel de repos sur une durée de 60 secondes. Le palier est conservé sur pratiquement 40 secondes. Durant ce régime (potentiel quasi-constant), InP-n se trouve

alors porté à un potentiel dont la valeur est caractéristique d'un premier transfert de charge. La charge consommée est faible puisqu'elle avoisine $35\mu\text{C}/\text{cm}^2$.

- zone II : La variation de E en fonction du temps est bien plus significative que dans la zone I (fig.31.a). Cette zone notée « zone de transition » peut également être divisée en deux régimes bien distincts.

- 1^{er} régime : Compris entre 66 secondes et 200 secondes, dont les potentiels associés sont respectivement $+0,66\text{V}/\text{SRE}$ et $+1,3\text{V}/\text{SRE}$. On observe ainsi une variation en potentiel de près de 600mV sur une durée de 130 secondes. Le potentiel tend à se stabiliser vers $+1,3\text{V}/\text{SRE}$.

- 2^{ème} régime : Situé entre 200 secondes et 500 secondes, le potentiel se stabilise de $+1,3\text{V}/\text{SRE}$ à $+1,35\text{V}/\text{SRE}$. Notons que ce potentiel est proche de celui associé à la constante de désactivation seuil (-2×10^{-2}) de la surface ($1,1\text{V}/\text{SRE}$). Par ailleurs, le potentiel $1,3\text{V}/\text{SRE}$ est très proche du potentiel de pic de la vague anodique (fig.2). La stabilisation à $1,3\text{V}/\text{SRE}$ indique que la surface de l'électrode est portée au potentiel où s'opère un nouveau transfert de charge à l'interface. La très faible variation en potentiel indique qu'il s'agit toujours du même transfert de charge.

- Zone III : Le potentiel interfacial reste constant dans toute cette zone ($> 200\text{secondes}$), nous sommes donc en présence d'un régime stationnaire où le potentiel se stabilise à $+1,35\text{V}/\text{SRE}$. Il s'agit donc probablement du même transfert de charge que celui observé dans le 2^{ème} régime de la zone II.

L'analyse de l'évolution du potentiel en fonction du temps permet de discerner deux étapes de transfert de charge. La première est associée à des temps courts ($t < 50\text{s}$) et de faible charge anodique ($35\mu\text{C}/\text{cm}^2$). La seconde correspond à des temps plus long ($t > 200\text{s}$) et des charges anodiques plus élevées ($0,4\text{mC}/\text{cm}^2$). Afin d'associer l'évolution du potentiel à la formation progressive du film en surface, plusieurs échantillons InP-n ont été analysés par XPS dans chacune de ces zones. Ce suivi de la composition chimique a pour objectif d'appréhender le mécanisme de formation du film de type polyphosphazène.

2) Signature chimique du film après le traitement galvanostatique : analyses XPS.

a) Suivi XPS de la signature chimique du film à différents points de la courbe potentiométrique.

La figure 32 présente un chronopotentiogramme à courant constant, sur lequel nous observons le comportement électrochimique général ($E = f(t)$) dans l'ammoniac liquide d'un « 10^{18} ». Sur cette figure est présentée les différents points analysés durant notre étude.

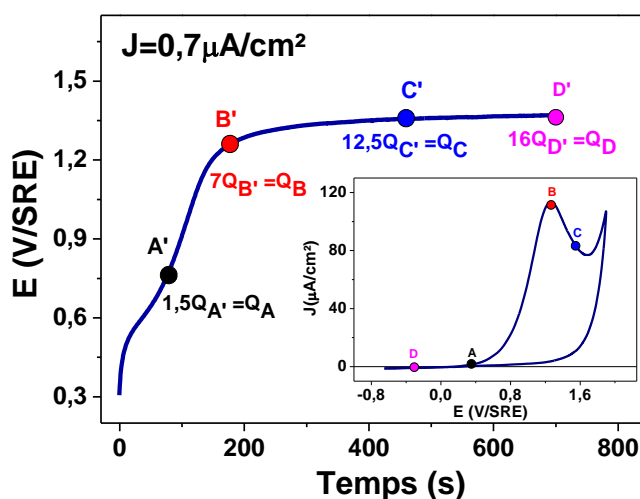


Figure 32 : Chronopotentiogramme ($J=0,7\mu\text{A}/\text{cm}^2$) sur InP-n « 10^{18} » dans l'ammoniac liquide. Les points A', B', C', D', représentant les différents points d'arrêt du chronopotentiogramme. Figure insérée Voltampérogramme en courant anodique sur InP-n « 10^{18} » sous éclaircissement dans l'ammoniac liquide. Les points A, B, C, D, représentant les différents points d'arrêt du voltampérogramme. Milieu : acide, $\text{pH} = 1$; $[\text{NH}_4\text{Br}] = 0,1\text{M}$; $v = 20\text{mV/s}$; réf : SRE. $T = -55^\circ\text{C}$, sous éclaircissement.

Chacun des points présents sur la figure 32 se situe sur des zones caractéristiques de l'évolution de la courbe $E = f(t)$. En effet, le point A' se situe à la fin de la zone I, le point B' quant à lui se trouve à la fin du 1^{er} régime de la zone II, le point C' correspond à la fin du 2^{ème} régime de la zone II et le point D' se situe dans la zone III. L'ensemble de ces points d'analyses permet de définir un lien entre l'évolution du potentiel et la composition chimique de la surface de InP. Il est important de préciser que chaque point correspond au traitement

d'une électrode. Cette démarche assure d'une part la reproductibilité de nos résultats et d'autre part la pertinence du couplage électrochimie/XPS. L'intégration de la charge coulométrique comprise entre le potentiel de repos et chacun de ces points, permet de calculer la charge impliquée à l'interface. La charge consommée au point A' vaut 0,045mC/cm², 0,2mC/cm² au point B' 0,32mC/cm² au point C' et s'élève à 0,5mC/cm² au point D'.

Comme par voltammétrie cyclique, nous avons étudié l'évolution de la signature chimique du film à ces différents points de la variation du potentiel en fonction du temps (figure 33). La figure 33 présente l'évolution des rapports atomiques significatifs de la modification de la surface de InP en fonction de la charge anodique variant de 0 à 0,5mC/cm².

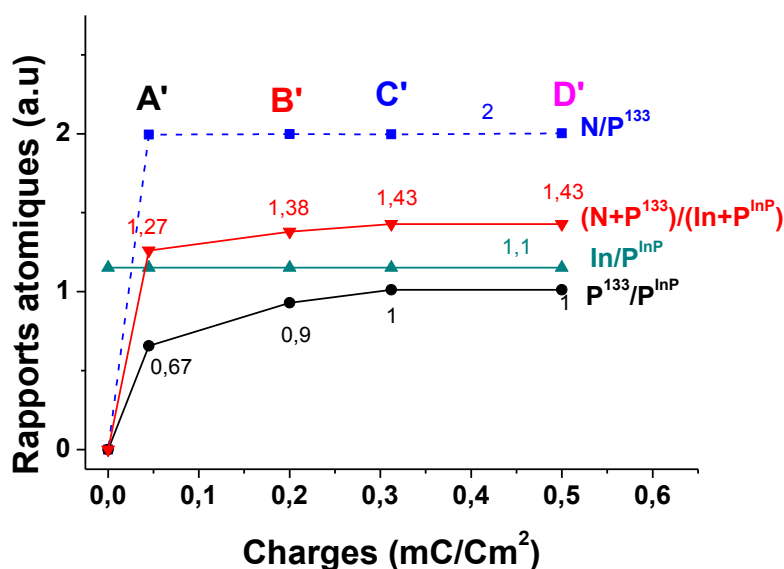


Figure 33 : Evolution des rapports atomiques obtenus par les analyses XPS en fonction de la charge correspondant à chacun des points caractéristiques de l'évolution de la courbe $E = f(t)$ sur « 10^{18} » dans l'ammoniac liquide où $J=0,7\mu A/cm^2$. Les points A', B', C', D', représentent les différents points d'arrêt du chronopotentiogramme. Milieu : acide, pH = 1 ; $[NH_4Br] = 0,1M$; réf : SRE. $T = -55^\circ C$, sous éclaircissement.

- Le rapport In/P^{InP} reste constant tout au long de l'évolution de la charge anodique. Une évolution identique est observée lors de la croissance du film sur InP par voltampérométrie et chronoampérométrie. L'analyse de la figure 33 permet donc de supposer que la matrice de InP n'est pas affectée par l'augmentation de la charge anodique à

l'interface. La valeur de ce rapport est très proche de celle obtenue sur un InP non traité (sans film).

- Contrairement aux deux autres méthodes (voltammétrie cyclique et chronoampérométrie), le rapport N/P^{133} reste constant (égal à 2) en fonction de la charge anodique. Par ailleurs, le rapport P^{133}/P^{InP} augmente très rapidement en fonction de la charge, traduisant l'augmentation du taux de couverture du film sur la surface. Le rapport P^{133}/P^{InP} se stabilise autour de la valeur 1 à partir du point C' ce qui laisse supposer qu'à partir de ce point nous avons une couverture totale du film à la surface de InP.

- Le rapport $(N+P^{133})/(P^{InP}+In)$ croît également très rapidement et se stabilise à partir d'une charge située aux alentours de $0,3mC/cm^2$ (point C'). Ce rapport est caractéristique de la couverture du film sur la surface. Par conséquent, avant le point C', le film ne semble pas être couvrant.

Cette étude démontre qu'à partir d'une charge égale à $0,3mC/cm^2$ tous les rapports, caractéristiques de l'évolution $E = f(t)$ se stabilisent. Ce résultat est déterminant car il montre que la croissance du film sur InP dépend de la charge anodique et se conclut autour d'une charge de $0,3mC/cm^2$ (point C').

En conclusion, dès le point C', le film recouvre complètement la surface. Ce qui est remarquable est qu'aucun épaissement du film n'est observé pour des charges supérieures à $0,3mC/cm^2$. La valeur de stabilisation des rapports atomiques, correspond sur la courbe $E = f(t)$ (fig. 28 et 29) à la fin de la zone II (2^{ème} régime). Il semble donc que lorsque le potentiel se stabilise ($E = 1,3V/SRE$), le film est complètement couvrant. Notons que le potentiel se stabilise à partir d'une charge proche de $0,3mC/cm^2$ et ce jusqu'à $Q = 0,5mC/cm^2$ (fig.28 et 30). Le maintien constant de ces rapports (In/P^{InP} et N/P^{133}) semble indiquer que le mode de croissance du film sur InP par chronopotentiométrie, privilégie la formation du film avant toute autre réaction auxiliaire.

Pour la suite de notre étude, nous allons nous intéresser à l'impact de la charge appliquée sur l'évolution du chronopotentiogramme. L'objectif est d'augmenter désormais la charge anodique de manière drastique et d'observer les rapports XPS résultants.

c) Influence de la charge.

La figure 34 présente la variation du potentiel pour des temps longs ($t = 13600$ secondes = 3h46min12s). Cette durée est presque vingt fois supérieure à celle appliquée précédemment (figure 28 et 30). L'objectif essentiel de cette étude est aussi le suivi de la stabilité du potentiel dans la zone III pour de longue durée.

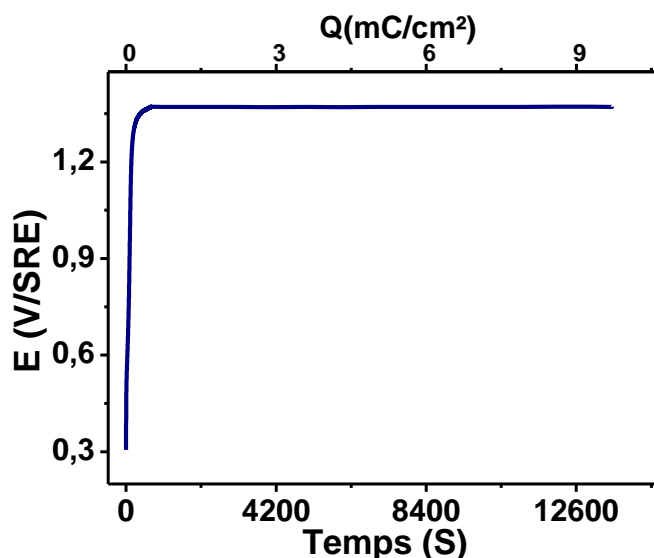


Figure 34 : *chronopotentiogramme ($J=0,7\mu\text{A}/\text{cm}^2$) sur « 10^{18} » dans l'ammoniac liquide Milieu : acide, $\text{pH} = 1$; $[\text{NH}_4\text{Br}] = 0,1\text{M}$; réf : SRE. $T = -55^\circ\text{C}$, sous éclaircissement.*

Nous observons que le potentiel E_{stab} reste constant au cours du temps alors que la charge consommée est conséquente, cette dernière est égale à $9,5\text{mC}/\text{cm}^2$. Ce résultat laisse supposer qu'au cours de l'expérience, nous n'avons pas de changement de la réaction électrochimique à l'interface semiconducteur traité / NH_3 liq. Il reste à définir la nature de la réaction électrochimique s'effectuant sur la surface modifiée. Est-ce l'oxydation de NH_3 en N_2 [42] ou un régime stationnaire de dissolution / formation du film à la surface de InP ?

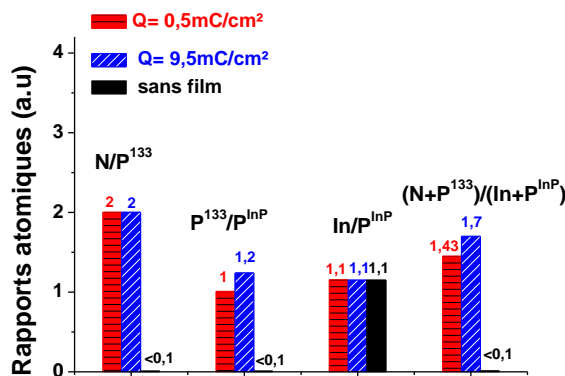


Figure 35 : Rapports atomiques obtenus à partir des analyses XPS sur « 10^{18} » après un traitement galvanostatique pour différentes charges appliquées (Q) : $Q = 0,5 \text{ mC/cm}^2$ (bande rouge); $Q = 9,5 \text{ mC/cm}^2$ (bande bleu); sans film (bande noire). Milieu : acide, $\text{pH} = 1$; $[\text{NH}_4\text{Br}] = 0,1 \text{ M}$; réf : SRE. $T = -55^\circ\text{C}$, sous éclaircissement.

La figure 35 présente les rapports atomiques caractéristiques de l'évolution du film à la surface de InP en fonction de la charge appliquée à l'interface par chronoampérométrie.

Les rapports N/P^{133} et In/P^{InP} sont stables en fonction de la charge anodique. Ce résultat est majeur car il démontre la stabilité électrochimique du film alors qu'une forte charge anodique traverse l'interface ($Q = 9,5 \text{ mC/cm}^2$).

Les rapports $\text{P}^{133}/\text{P}^{\text{InP}}$ et $(\text{N}+\text{P}^{133})/(\text{In}+\text{P}^{\text{InP}})$ sont légèrement affectés par l'augmentation de la charge anodique. Il existe donc une charge anodique seuil ($\approx 0,3 \text{ mC/cm}^2$) pour obtenir un film couvrant. D'après les analyses XPS il apparaît que pour des charges très grandes ($Q \gg 0,5 \text{ mC/cm}^2$) imposées par cette technique, un très léger épaissement du film est présent ($\text{P}^{133}/\text{P}^{\text{InP}} = 1,2$ et $(\text{N}+\text{P}^{133})/(\text{In}+\text{P}^{\text{InP}}) = 1,7$). Ce résultat vient compléter l'une des hypothèses que nous avons émise (I.2.b.2). Il est fort probable qu'à partir d'une certaine charge très élevée ($Q \gg 10 \text{ mC/cm}^2$), la dissolution du matériau « 10^{18} » puisse s'amorcer. Cette dernière peut expliquer la légère augmentation des rapports XPS. En effet, sur des électrodes « 10^{18} », lorsque la charge appliquée à l'interface est de l'ordre de quelques C/cm^2 il se forme des pores à la surface de l'échantillon. L'analyse de la surface de ces électrodes par XPS, révèle des valeurs de rapports caractéristiques très élevées [10–12,47] par rapport à ceux présentés dans ce travail de thèse. Ces derniers sont caractéristiques de la formation d'une couche poreuse de type *t*-CLO (Tortuous Current Line Oriented pores) [11]. Dans le cas présenté ici nous observons pour une charge coulométrique proche de 10 mC/cm^2 , une très légère augmentation des rapports caractéristiques ($\text{P}^{133}/\text{P}^{\text{InP}} = 1,2$ et

$(N+P^{133})/(In+P^{InP}) = 1,7$), par rapport à ceux observés sur une électrode ayant un film complètement couvrant ($P^{133}/P^{InP} = 1$ et $(N+P^{133})/(In+P^{InP}) = 1,43$) [13,36].

Durant cette partie, nous avons pu décomposer la courbe $E = f(t)$ en plusieurs zones, chacune pourrait correspondre à une réaction électrochimique donnée à l'interface InP/électrolyte. La charge anodique nécessaire pour la formation d'un film complètement couvrant par chronopotentiométrie semble être située aux alentours de $0,3\text{mC/cm}^2$. Les analyses XPS indique que la composition du film est parfaitement établie à la fin de la zone II ($Q = 0,3\text{mC/cm}^2$). Si on poursuit le traitement anodique ($Q \approx 10\text{mC/cm}^2$), la composition chimique du film reste inchangée. Ainsi une charge de $0,3\text{mC/cm}^2$ semble suffisante pour la formation d'un film couvrant sur toute la surface de InP. Cette valeur de $0,3\text{mC/cm}^2$ est significative puisqu'elle correspond à la charge théorique nécessaire pour le déplacement chimique d'une monocouche engageant 3,5 trous à l'interface. Pour des charges inférieures à $0,3\text{mC/cm}^2$, le rendement faradique est excellent, chaque trou généré par la polarisation, semble intervenir dans la formation du film. Lorsque la charge est légèrement supérieure à $0,3\text{mC/cm}^2$, aucun épaissement du film n'est observé après les analyses XPS, confirmant ainsi la mise en place d'une nouvelle réaction électrochimique à l'interface. On réitère ainsi les mêmes hypothèses : soit l'oxydation de l'ammoniac, soit un régime dissolution / formation du film passivant.

Le mode chronopotentiométrique révèle qu'une charge $Q = 0,3\text{mC/cm}^2$ est nécessaire pour la formation d'un film couvrant sur un « 10^{18} ». Cette charge est 13 fois inférieure à celle observée par chronoampérométrie et par voltampérométrie ($Q = 4\text{mC/cm}^2$) sur un « 10^{18} ». Ces charges anodiques impliquées dans le processus de formation du film sont si contrastées que la stabilité à l'air du film est étudiée par XPS.

d) Stabilité de la surface de InP après traitement anodique par chronopotentiométrie.

Les travaux antérieurs de l'équipe ont montré qu'après une vague anodique (charge induite 8mC/cm^2), l'analyse XPS de l'échantillon au cours du temps, a révélé une absence de réoxydation de la surface de InP passivé. Cette étude a été effectuée sur 1 an, elle a ainsi pu mettre en exergue qu'une charge de 8mC/cm^2 était nécessaire pour une couverture totale de la surface de InP par le film [36]. L'objectif de cette étude est d'étudier la stabilité du film obtenu à partir d'une charge de $0,5\text{mC/cm}^2$, en effet, cette dernière est seize fois inférieure à

celle obtenue après une vague anodique. Malgré des rapports atomiques similaires, rien ne nous permet à ce stade de l'étude, de savoir avec certitude que le film obtenu avec cette charge est suffisamment couvrant pour assurer dans la durée une protection de la matrice. Nous avons choisi d'effectuer trois chronopotentiométries, sur trois échantillons différents pour une charge anodique consommée égale à $0,5\text{mC/cm}^2$. Chaque échantillon a été périodiquement analysé par XPS. Les résultats obtenus sont présentés sur la figure 36.

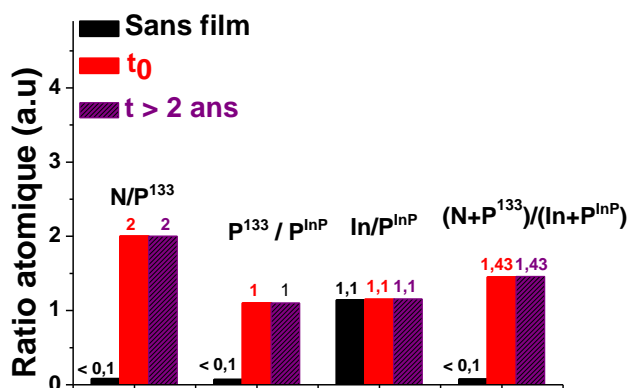


Figure 36 : Evolution des rapports atomiques après traitement anodique par chronopotentiométrie ($J=0,7\mu\text{A/cm}^2$) au cours du temps : Etude du vieillissement à l'air des « 10^{18} » après traitement anodique dans l'ammoniac liquide. Milieu : acide, $\text{pH} = 1$; $[\text{NH}_4\text{Br}] = 0,1\text{M}$; réf : SRE. $T = -55^\circ\text{C}$, sous éclairage.

Malgré une mise en contact à l'air prolongée ($t = 2$ ans), les rapports atomiques sont stables au cours du temps. Ce résultat est significatif car il démontre que la surface de InP est protégée de l'oxydation à l'air. Cette étude prouve ainsi que la charge anodique de $0,5\text{mC/cm}^2$ est suffisante pour maintenir une couverture totale du film sur InP et ceci sur de longues durées.

IV. Bilan.

La formation du film de phosphazène sur InP a été obtenue par trois méthodes électrochimiques (voltammétrie cyclique, chronoampérométrie et chronopotentiométrie). Chacune d'elle a apporté des informations nécessaires à la compréhension du mécanisme de formation de ce film à la surface du semiconducteur. Le tableau ci-dessous récapitule toutes les conclusions issues de chacune des méthodes utilisées au cours de ce travail.

	Voltammétrie cyclique	Chronoampérométrie (E constant)	Chronopotentiométrie (J constant)
Charge (Q_f) nécessaire pour la formation d'un film complètement couvrant (mC/cm^2) :	$Q_f \approx 4\text{mC}/\text{cm}^2$	$Q_f \approx 4\text{mC}/\text{cm}^2$	$0,2 < Q_f < 0,3\text{mC}/\text{cm}^2$
Réaction annexe :	oui	oui	$Q < 0,3\text{mC}/\text{cm}^2$: non $Q > 0,3\text{mC}/\text{cm}^2$: oui
Mise en évidence de l'étape limitante du courant anodique :	-Limitation par l'adsorption d'une espèce électroactive (NH_3) -résistance de transfert de charge. -pas d'oxydation de Br^- (sel de fond)	Pas de limitation par la diffusion -mécanisme cinétiquement déterminant (résistance de transfert de charge)	-deux étapes de transfert de charge : $E_1 \approx 0,5\text{V}/\text{SRE}$ $E_2 \approx 1,3\text{V}/\text{SRE}$
Porosification :	Non : domaine I Amorce : domaine II	Non : $E \leq +1,6\text{V}/\text{SRE}$	Non : $t \leq 1\text{h}$. Faible amorce : $t \gg 1\text{h}$

Tableau 1 : Tableau récapitulatif des différentes méthodes électrochimiques utilisées pour la formation du film de phosphazène sur InP.

Durant ce chapitre nous avons démontré qu'il est possible de former un film passivant sur InP dans l'ammoniac liquide (-55°C), et ceci quelle que soit la méthode électrochimique utilisée. Le rôle majeur des trous photogénérés a été démontré durant cette

étude, dans la formation du film (cf aux voltampérogrammes sur les échantillons « 10^{15} »). Le taux de couverture du film sur la surface de InP est dépendant de la charge anodique appliquée durant l'anodisation. Il apparaît alors qu'une charge minimum de 4mC/cm^2 est nécessaire par voltammétrie cyclique et chronoampérométrie pour l'obtention d'un film couvrant, alors qu'une charge de $0,3\text{mC/cm}^2$ suffit par chronopotentiométrie pour assurer une couverture totale du film sur le semiconducteur. Le mode potentiostatique a mis en exergue un phénomène de désactivation de la surface de InP au cours du traitement anodique, ainsi que l'absence de limitation du courant par diffusion à l'interface. La variation de l'intensité de pic observée par voltammétrie cyclique en fonction de la vitesse de balayage révèle que l'évolution du courant anodique est limitée par l'adsorption d'espèces électroactives à la surface du semiconducteur. Par ailleurs, nous avons démontré que l'oxydation de Br^- (provenant du sel de fond) est exclue au cours du traitement anodique.

Nous avons constaté que selon la méthode utilisée, pour des densités de charges très élevées ($Q \gg 4\text{mC/cm}^2$ pour la voltammétrie cyclique et la chronoampérométrie, $Q \gg 0,3\text{mC/cm}^2$ pour la chronopotentiométrie) une légère amorce du phénomène de porosification est observé (faible augmentation des rapports $\text{P}^{133}/\text{P}^{\text{InP}}$ et $(\text{N}+\text{P}^{133})/(\text{In}+\text{P}^{\text{InP}})$). Ce phénomène peut s'expliquer par la valeur élevée du champ électrique (ζ_s) à la surface des « 10^{18} » qui provoque une arrivée massive des trous à la surface, fragilisant ainsi le réseau de InP. L'étude de la stabilité de la composition chimique de la surface de InP traité dans l'ammoniac liquide (-55°C) par XPS, a révélé les propriétés protectrices du film de phosphazène. Cette excellente stabilité à l'air de InP traité dans l'ammoniac liquide (-55°C), fait de cette méthode de passivation un mode de nitruration de choix très prometteur. Toutefois, une étude plus approfondie de la composition et de la structure du film obtenu sur InP, se révèle être une étape clé pour l'intégration de cette nouvelle électrode modifiée dans des dispositifs attractifs à base de InP (guide d'onde, photo-détecteur...).

L'analyse des différentes réponses électrochimique par voltammétrie cyclique, chronoampérométrie et chronopotentiométrie, couplée à l'XPS permet d'envisager un mécanisme de formation du film sur InP. Sous éclaircissement et sous polarisation les trous migrent à la surface de InP. Comme en milieu aqueux [24,25], la première étape est probablement une dissolution partielle de InP ($E_1 \approx 0,5\text{V/SRE}$). Il s'agit d'une réaction électrochimique (E) contrôlée par la résistance de transfert de charge. Cette étape cinétiquement déterminante a été révélée par voltammétrie cyclique et la chronoampérométrie. La seconde étape pourrait être l'adsorption chimique de l'ammoniac (NH_3) dû à son caractère particulièrement nucléophile. L'étape d'adsorption chimique a été

mise en évidence par la voltammétrie cyclique. La seconde étape est donc une étape chimique (C). Elle pourrait être à l'origine de la structuration du film en surface. La troisième étape est une étape électrochimique limitée par le transfert de charge (E). Cette étape est révélée par la chronopotentiométrie ($E_2 \approx 1,3V/SRE$). La formation du film de type polyphosphazène reposerait sur un mécanisme de type « ECE ». Toutefois, deux hypothèses restent à préciser quant à la nature du second transfert de charge. S'agit-il de l'oxydation de l'ammoniac ou d'un régime stationnaire de dissolution / formation du film de InP ?

Références :

- [1] Viktorovitch, P. *Rev. Phys. Appliquée* **1990**, 25, 895–914.
- [2] Simon, N.; Quach, N. C.; Gonçalves, a. M.; Etcheberry, A. *J. Electrochem. Soc.* **2007**, 154, H340.
- [3] Simon, N.; Gerard, I.; Mathieu, C.; Etcheberry, A. *Electrochim. Acta* **2002**, 47, 2625–2631.
- [4] Simon, N.; Gérard, I.; Vigneron, J.; Etcheberry, A. *Thin Solid Films* **2001**, 400, 134–138.
- [5] Vigneron, J.; Herlem, M.; Khoumri, E. ; Etcheberry, A. *Appl. Surf. Sci.* **2002**, 201, 51–55.
- [6] Thèse de doctorat de Seitz, O. “Comportement anodique des semiconducteurs III-V dans l’ammoniac liquide,” Versailles Saint-Quentin-en-Yvelines, 2004.
- [7] Gonçalves, a.-M.; Seitz, O.; Mathieu, C.; Herlem, M.; Etcheberry, A. *Electrochem. commun.* **2008**, 10, 225–228.
- [8] Seitz, O.; Mathieu, C.; Gonçalves, A.-M.; Herlem, M.; Etcheberry, A. *J. Electrochem. Soc.* **2003**, 150, E461.
- [9] Gonçalves, a.-M.; Mathieu, C.; Etcheberry, A. *J. Electrochem. Soc.* **2012**, 159, C97.
- [10] thèse de doctorat de Eb, A. Le rôle de la chimie interfaciale sur la porosification anodique de InP-n dans l’ammoniac liquide., Université de Versailles Saint-Quentin en Yvelines, 2009, Vol. 204.
- [11] Eb, A.; Gonçalves, A.-M.; Santinacci, L.; Mathieu, C.; Etcheberry, A. *Comptes Rendus Chim.* **2008**, 11, 1023–1029.
- [12] Gonçalves, A.-M.; Santinacci, L.; Eb, A.; David, C.; Mathieu, C.; Herlem, M.; Etcheberry, A. *Phys. status solidi* **2007**, 204, 1286–1291.
- [13] Gonçalves, A.-M.; Mézailles, N.; Mathieu, C.; Le Floch, P.; Etcheberry, A. *Chem. Mater.* **2010**, 22, 3114–3120.
- [14] Gonçalves, A.-M.; Simon, N.; Mathieu, C.; Etcheberry, A. *Comptes Rendus Chim.* **2008**, 11, 1037–1042.
- [15] Vermeir, I. E.; Gomes, W. P. *J. Electroanal. Chem.* **1994**, 365, 59–69.
- [16] Allongue, P.; Blonkowski, S. *J. Electroanal. Chem. Interfacial Electrochem.* **1991**, 317, 77–99.
- [17] Allongue, P.; Blonkowski, S. *J. Electroanal. Chem. Interfacial Electrochem.* **1991**, 316, 57–77.
- [18] Notten, P. H. L.; Damen, A. A. J. M. *Appl. Surf. Sci.* **1987**, 28, 331–344.

- [19] Theuwis, A.; Vermeir, I. E.; Gomes, W. P. *J. Electroanal. Chem.* **1996**, *410*, 31–42.
- [20] Iranzo-Marín, F.; Debiemme-Chouvy, C.; Herlem, M.; Sculfort, J.-L.; Etcheberry, A. *J. Electroanal. Chem.* **1994**, *365*, 283–287.
- [21] Gonçalves, a.-M.; Mathieu, C.; Herlem, M.; Etcheberry, A. *Electrochim. Acta* **2010**, *55*, 7413–7418.
- [22] Gonçalves, a.-M.; Mathieu, C.; Herlem, M.; Etcheberry, A. *Electrochim. Acta* **2010**, *55*, 7413–7418.
- [23] Gärtner, W. *Phys. Rev.* **1959**, *116*, 84–87.
- [24] Preusser, S.; Herlem, M.; Etcheberry, A.; Jaume, J. *Electrochim. Acta* **1992**, *37*, 289–295.
- [25] thèse de doctorat de Ngoc-Chang QUACH-VU “Croissance et Caractérisation D’Oxydes Minces Photogénérés Electrochimiquement sur n-InP,” Université de Versailles Saint-Quentin-En-Yvelines, 2005.
- [26] Simon, N.; Santinacci, L.; Decorse-Pascanut, C.; Jaskierowicz, S.; Etcheberry, A. *Comptes Rendus Chim.* **2008**, *11*, 1030–1036.
- [27] Eb, A.; Chimie, D.; Ilv, L. *7174*, 1–2.
- [28] Gomes, W. P.; Cardon, F. *Prog. Surf. Sci.* **1982**, *12*, 155–215.
- [29] Peter, L. M.; Li, J.; Peat, R. *J. Electroanal. Chem. Interfacial Electrochem.* **1984**, *165*, 29–40.
- [30] Marin, F. I. thèse de Francisco Iranzo Marin “Etude des mecanismes de decapage du tellurure de cadmium en presence d’ions ceriques ou ferricyanures. Apport du couplage mesures electrochimiques/analyse de surface,” Université de Paris 6., 1995.
- [31] Bard, A. J.; Faulkner, L. R.; Swain, E.; Robey, C. *ELECTROCHEMICAL METHODS Fundamentals and Applications*; John Wiley, Ed.; New york, 1980.
- [32] Bratsch, S. G.; Lagowski, J. J. *Polyhedron* **1986**, *5*, 1763–1770.
- [33] Bratsch, S. G.; Lagowski, J. J. *J. Phys. Chem.* **1984**, *88*, 1086–1089.
- [34] Herlem, M. *Extr. du Bull. la Société Chim. Fr.* **1965**, 221–223.
- [35] Herlem, M.; Thiebault, A.; Bobilliart, F. *J. Electroanal. Chem. Interfacial Electrochem.* **1974**, *49*, 464–466.
- [36] Gonçalves, a.-M.; Njel, C.; Mathieu, C.; Aureau, D.; Etcheberry, A. *Thin Solid Films* **2013**, *538*, 21–24.
- [37] Etcheberry, A. *J. Electrochem. Soc.* **1997**, *144*, 928.
- [38] Pajkossy, T.; Borosy, A. P.; Imre, A.; Martemyanov, S. A.; Nagy, G.; Schiller, R.; Nyikos, L. *J. Electroanal. Chem.* **1994**, *366*, 69–73.

- [39] Borosy, A. P.; Nyikos, L.; Pajkossy, T. *Electrochim. Acta* **1991**, *36*, 163–165.
- [40] Njel, C.; Gonçalves, A. M.; Etcheberry, A. *Electrochim. Acta* **2014**, *139*, 152–156.
- [41] Oswin, H. G.; Salomon, M. *Can. J. Chem.* **1963**, *41*, 1686–1694.
- [42] Gerischer, H.; Mauerer, A. J. *Electroanal. Chem. Interfacial Electrochem.* **1970**, *25*, 421–433.
- [43] Gootzen, J. F. E.; Wonders, A. H.; Visscher, W.; van Santen, R. A.; van Veen, J. A. R. *Electrochim. Acta* **1998**, *43*, 1851–1861.
- [44] Endo, K.; Nakamura, K.; Katayama, Y.; Miura, T. *Electrochim. Acta* **2004**, *49*, 2503–2509.
- [45] Endo, K.; Katayama, Y.; Miura, T. *Electrochim. Acta* **2005**, *50*, 2181–2185.
- [46] thèse de doctorat Ali, O. E. L. “étude du comportement chimique et électrochimique de InP recouvert d’un film de phosphazène en milieu aqueux,” Université de Versailles Saint-Quentin, 2012.
- [47] Gonçalves, A.; Santinacci, L.; Eb, A.; David, C.; Mathieu, C.; Herlem, M.; Etcheberry, A. *New porosification of n-InP and n-GaAs in acidic liquid ammonia at 223 K: unusual morphologies associated to distinguished electrochemical behaviours*; Vol. 204, p. 1286–1291.

Analyses XPS du film obtenu par électrochimie : « du film au mécanisme »

Dans le chapitre bibliographique, plusieurs méthodes de nitruration de la surface de InP ont été présentées. L'exposition d'un échantillon de InP à un bombardement d'ions N_2^+ [1-3] ou à un plasma N_2 (fréquence de la source d'azote 13,57MHz) [4-6] entraîne la formation d'un film de type In-N. Par contre, un composé ternaire de type InP_N est obtenu lors de la nitruration de la surface par dépôt de métaux alcalins [7]. L'équipe EPI a réussi à mettre en évidence une façon très originale de nitrurer la surface de InP par voie liquide. Cette dernière est obtenue après anodisation d'une surface de InP dans l'ammoniac liquide ($-55^\circ C$). L'analyse chimique de cette surface traitée par XPS est une étape nécessaire pour la connaissance de la composition du film formé et elle apporte également des informations sur la nature de l'interface InP/film après le traitement anodique. Cette technique de caractérisation *ex situ* peut donner des éléments quantitatifs de compréhension de la nature du film, sur la cinétique de sa formation et sur l'évolution de ce dernier à la surface de InP lorsqu'il est soumis à diverses perturbations (électrochimique, chimique, à l'air...).

Dans le chapitre 2, nous avons étudié l'anodisation d'une électrode InP dans l'ammoniac liquide ($-55^\circ C$). Lorsque l'on applique à l'interface InP/ NH_3 *liq* un courant ou un potentiel sous éclaircissement, la surface de l'échantillon est modifiée, entraînant un changement de la réponse électrochimique du semiconducteur. La modification de la surface de l'électrode a été mise en évidence dans le chapitre 2 par les caractérisations *in situ* telles que les mesures d'impédances ($C^{-2} = f(E)$) et le suivi de la variation du potentiel de repos en fonction du temps ($E_{ocp} = f(t)$). Le spectre général (obtenu par XPS) de l'électrode après traitement anodique révèle l'apparition d'un pic situé aux alentours de 400eV en énergie de liaison, correspondant à l'azote N_{1s} et d'un pic centré à 133eV (notée P^{133}) caractéristique de la nouvelle contribution d'un phosphore P_{2p} de plus haute énergie que le phosphore de matrice [8,9]. L'étude de la signature chimique de l'électrode InP après le traitement anodique, a permis d'établir des rapports qui apportent des informations sur l'impact du traitement anodique sur la modification chimique de la surface. En effet, l'analyse XPS d'une surface de InP après traitement anodique a permis de déduire des valeurs caractéristiques, correspondant respectivement : à 1,1 pour In/P^{InP} ; à 2 pour N/P^{133} ; à 1 pour P^{133}/P^{InP} ; et à 1,43 pour $(N+P^{133})/(In+P^{InP})$. L'étude de la valeur de N/P^{133} a permis de proposer une structure du film de type « phosphazène » [10,11] dont la formule générique est donnée ci-dessous. La formule générique du polyphosphazène présentée dans la figure 1, révèle que le rapport N/P devrait être égal à 1 si l'on ne considère que le squelette « P-N ». Il est supérieur à 1 uniquement si R_1 ou R_2 comporte des azotes. Dans le cas présent ce dernier est égal 2 ce qui implique que l'un des groupements « R_i » est composé d'un azote:

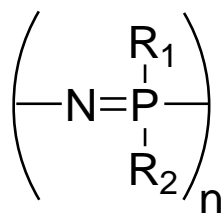


Figure 1: Formule générique d'un polyphosphazène.

Le calcul des valeurs de rapports atomiques s'est révélé être une excellente sonde *ex situ* de la modification de la surface, qui nous a permis de faire dans le chapitre 2 un suivi de l'évolution de l'interface InP / film durant le procédé d'anodisation. Peu importe la méthode électrochimique (voltammétrie cyclique, chronoampérométrie, et chronopotentiométrie) utilisée pour le traitement anodique de InP, la valeur des rapports atomiques (N/P^{133} ; $\text{P}^{133}/\text{P}^{\text{InP}}$; $(\text{N}+\text{P}^{133})/(\text{In}+\text{P}^{\text{InP}})$) évolue en fonction de la charge appliquée à l'interface InP / NH_3 *liq.* Toutefois, à partir d'une charge donnée et selon la technique mise en jeu au cours de l'anodisation, ces derniers se stabilisent aux valeurs caractéristiques présentées dans le chapitre 2. Dans le cas d'une anodisation faite par chonoampérométrie ou par voltammétrie cyclique, une charge appliquée supérieure ou égale à $4\text{mC}/\text{cm}^2$ est nécessaire pour l'obtention des valeurs caractéristiques des rapports atomiques ($\text{N}/\text{P}^{133} = 2$, $\text{P}^{133}/\text{P}^{\text{InP}} = 1$; et $(\text{N}+\text{P}^{133})/(\text{In}+\text{P}^{\text{InP}}) = 1,43$). Ces dernières sont obtenues à partir d'une charge anodique de $0,3\text{mC}/\text{cm}^2$ lorsque le traitement anodique est effectué par chronopotentiométrie. La variation de ces rapports en fonction de la charge a permis de déterminer que les différentes étapes caractéristiques générant la même modification de la surface doivent impliquer des combinaisons de mécanismes réactionnels différents selon la méthode électrochimique utilisée durant l'anodisation.

L'étude de la stabilité à l'air de plusieurs électrodes a révélé un maintien des valeurs caractéristiques des rapports atomiques au cours du temps, permettant ainsi de supposer que lorsque ces dernières sont atteintes, la surface de l'électrode n'évolue plus (film couvrant). Malgré toutes les informations apportées par l'étude des rapports atomiques, nous ne disposons pas d'assez d'éléments pour établir la nature exacte du film, ou encore son mécanisme réactionnel de formation. Il est donc nécessaire d'effectuer une étude plus approfondie sur la forme des pics obtenus par XPS et leurs positions en énergie. L'évolution de l'allure des spectres à haute résolution des atomes présents à la surface en fonction de la charge est très difficile à faire sur un spectre général (survey), car seules des valeurs globales de rapports sont accessibles sur ce dernier.

Dans ce chapitre, notre étude va essentiellement être axée sur l'analyse fine des spectres XPS à haute résolution des atomes présents à la surface du semiconducteur après le traitement anodique. L'ensemble des analyses sont effectuées avec une source Al $K\alpha$ monochromatique. Les appareils utilisés pour les caractérisations XPS sont la k-Alpha et la ESCALAB 220i de ThermoFisher. L'étude de l'influence du dopage et de la concentration en porteurs libres sur l'allure des spectres à haute résolution des atomes présents à la surface de l'électrode traitée est également faite. Nous allons essayer de démontrer au travers des différents paramètres expérimentaux (le type de dopage, les quantités de charges impliquées, la stabilité à l'air de la surface couverte totalement ou partiellement par le film) que l'anodisation d'une électrode de InP dans NH_3 *liq* entraîne la formation d'une liaison « P=N » caractéristique d'un phosphazène. Durant ce chapitre nous allons aussi montrer grâce à l'analyse des différents rapports atomiques présents en surface, la reproductibilité expérimentale du procédé de nitruration étudié systématiquement lors de la thèse. Toutes les analyses décrites dans ce chapitre vont nous permettre d'estimer pour la première fois, la quantité de porteurs libres (nh^+) intervenants dans la formation du film.

I. Composition chimique des échantillons de InP avant et après traitement anodique dans NH₃ *liq.*

Dans cette 1^{ère} partie nous allons présenter les spectres à haute résolution réalisés sur les surfaces avant et après traitement pour tirer à partir des bases de données XPS des informations exploitables sur la nature des environnements chimiques associés à tous les éléments ainsi que sur la structure du film.

1) Analyse de la surface de InP avant traitement anodique.

a) Analyse des spectres constituant le matériau de référence : Phosphore et Indium.

Avant toute analyse XPS sur les électrodes traitée dans NH₃ *liq*, il est primordial de déterminer la composition chimique de l'électrode avant traitement. Une caractérisation *ex situ* est effectuée sur une surface désoxydée dans de l'acide (HCl (2M) durant 2 minutes, suivi d'un rinçage à l'eau ultra pure). Ce traitement utilisé dans le laboratoire élimine efficacement l'oxyde natif ou l'oxyde de type Epi-ready présent sur les échantillons de InP. L'analyse de cette électrode de référence révèle la présence de phosphore, d'indium, et des contaminants tels que le carbone et l'oxygène à la surface.

Le spectre à haute résolution du phosphore P_{2p} se fait sur une gamme d'énergie de liaison comprise entre 127eV et 139eV. La figure 2 montre le signal associé au P_{2p} obtenu sur ces échantillons exempts d'oxyde. Seule la contribution associée à la réponse du réseau de InP est présente sur ce spectre. Cette unique contribution de P_{2p} est un double pic dont les intensités maximales se situent à 129,06eV et 129,9eV. La largeur à mi-hauteur (FWHM) de chaque contribution est égale à 0,76eV et les rapports des aires sont très proches de 2. Il s'agit du couplage spin orbite sur un niveau 2p. L'absence de détection d'une contribution à plus haute énergie de liaison correspondant à des atomes de phosphore impliqués dans des phases d'oxydes superficielles est la signature d'une bonne procédure de désoxydation [9,12].

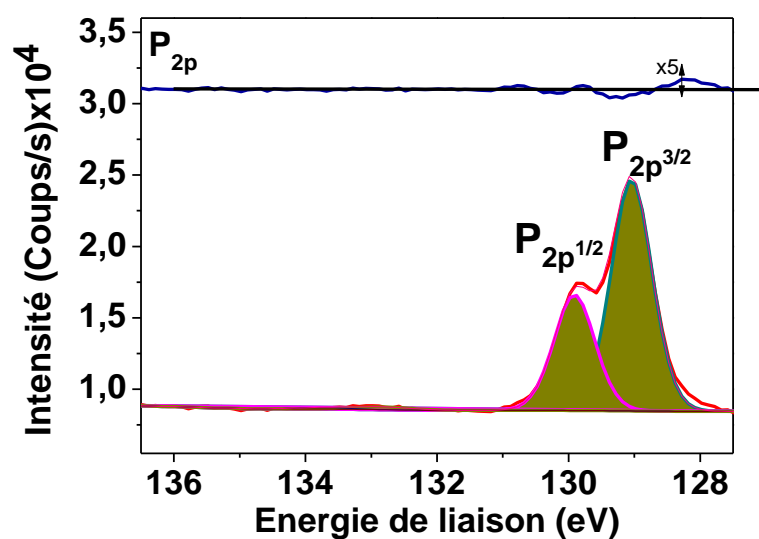


Figure 2 : Spectre XPS (source Al K α monochromatique) du phosphore P_{2p} sur InP-n « 10^{18} » désoxydé.

Les spectres à haute résolution de l'indium sont quant eux enregistrés sur un domaine d'énergie de liaison compris entre 438 et 460eV. Dans ce domaine, nous pouvons observer les pics de l'indium 3d avec les couplages spin-orbites: $3d^{3/2}$ et $3d^{5/2}$.

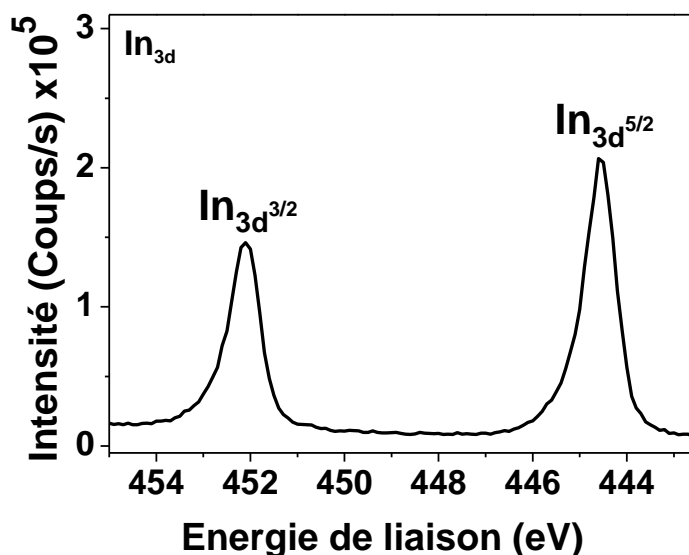


Figure 3 : Spectre XPS de l'indium In_{3d} sur InP-n « 10^{18} » désoxydé.

La figure 3 présente le spectre de l'indium 3d d'un échantillon de InP désoxydé, l'analyse de ce dernier révèle la présence de deux pics situés à 444,56 eV pour le pic $3d^{5/2}$ et à 452,1eV pour le pic $3d^{3/2}$. L'absence de pic à haute énergie caractéristique d'une surface oxydée permet d'affirmer que l'indium est uniquement lié au phosphore de la matrice de la façon suivante : « In-P » [9,12,13].

L'électrode ainsi désoxydée est alors plongée dans NH_3 *liq* pour les divers traitements électrochimiques évoqués dans ce travail. Quand aucun traitement anodique n'est imposé à l'électrode, l'analyse XPS de la surface est identique à celle de la surface avant le bain NH_3 ; montrant que le solvant seul ne modifie pas la chimie de surface du phosphore d'indium.

b) Effet du type de dopage.

La figure 4 présente les spectres à haute résolution du phosphore 2p et de l'indium $3d^{5/2}$ de deux échantillons correspondant à InP-n et InP-p désoxydés. Malgré une différence du type de dopage, l'allure des deux spectres P_{2p} et $In_{3d}^{5/2}$ des deux échantillons analysé est identique. Il est important de noter ici l'absence de pic à haute énergie sur les deux spectres qui serait caractéristique de la présence d'un oxyde en surface. La signature d'une très bonne procédure de désoxydation est donc de nouveau observée ici. Toutefois, un décalage de presque + 0,5eV (Δ_{InP}) de la position des pics d'intensité du $P_{2p}^{3/2}$ est observé entre les deux spectres. En effet, sur InP-p, les pics de $P_{2p}^{3/2}$ et $In_{3d}^{5/2}$ sont respectivement situés à 128,4eV ($P_{2p}^{3/2}$) et 444,2eV ($In_{3d}^{5/2}$), alors que sur InP-n, ces derniers se situent respectivement à 128,9eV et 444,7eV. Ce décalage de 0,5 eV des positions de pic est du à la position des énergies de Fermi. En effet, sur un InP-n l'énergie de fermi est proche de la bande de conduction, alors qu'il est proche de la bande de valence sur un InP-p. Un écart identique ($\Delta_c=0,5eV$) est présent entre les spectres C_{1s} du carbone de ces deux échantillons. (Spectres insérés sur la figure 4)

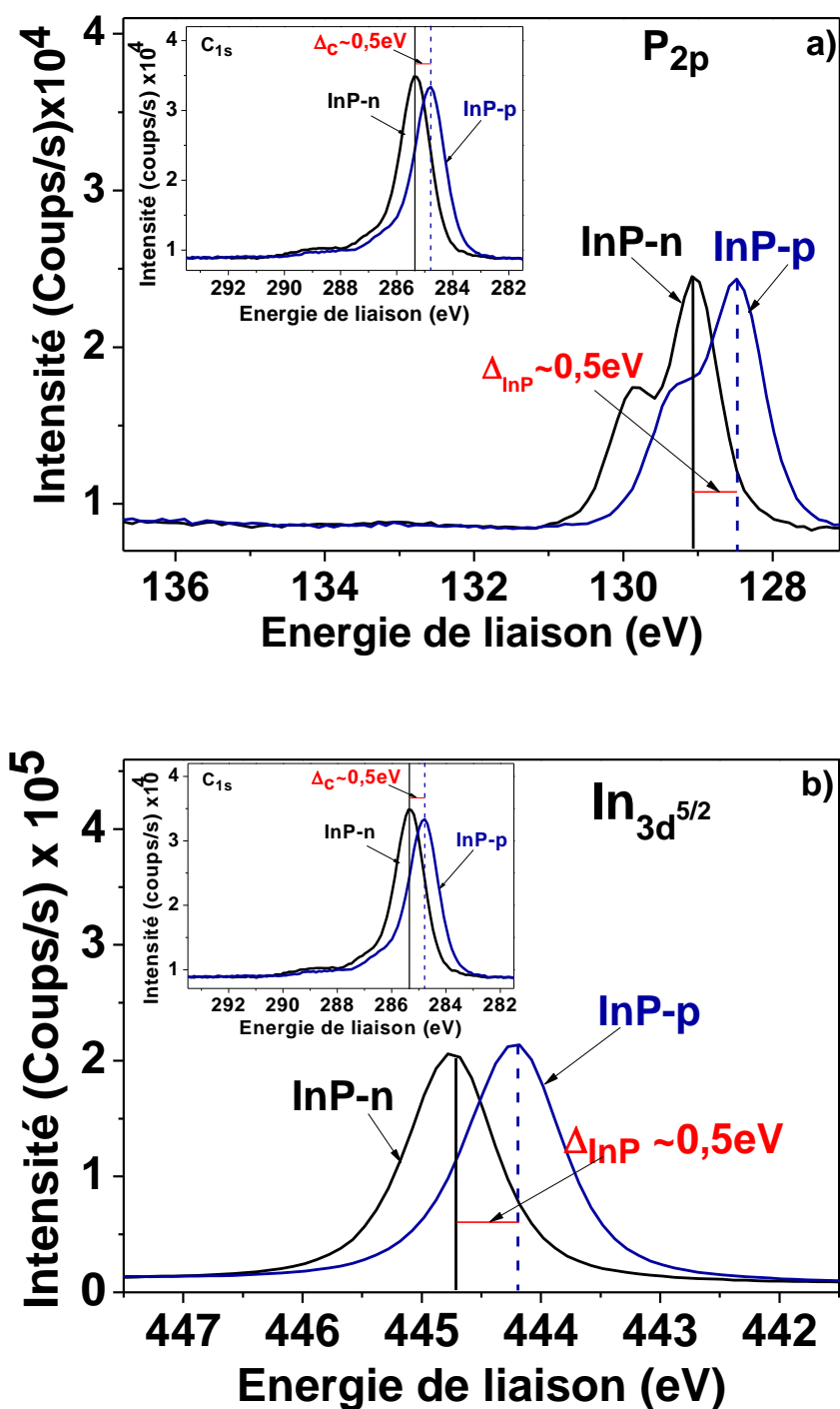


Figure 4 : Spectres XPS (source Al $K\alpha$) a) du phosphore P_{2p} et b) de l'indium $In_{3d^{5/2}}$ avant traitement anodique sur InP-n « 10^{18} » en « noir » et InP-p « 10^{18} » en « bleu ».

Figure insérée : Spectres XPS (source Al $K\alpha$) du carbone C_{1s} avant traitement sur InP-n « 10^{18} » en « noir » et InP-p « 10^{18} » en « bleu ».

2) Analyse chimique de la surface de InP après traitement anodique dans NH_3 liq.

a) Signature chimique du film.

Le spectre général (Survey) obtenu après le traitement anodique montre la présence autour de 400eV (énergie de liaison) d'un pic correspondant à l'azote N_{1s} , absent du spectre d'un échantillon uniquement désoxydé. Ce dernier est la signature absolue de la passivation. Afin de déterminer l'allure du signal des atomes d'azote présents en surface, un spectre à haute résolution de l'azote N_{1s} est systématiquement enregistré. La contribution du niveau de cœur N_{1s} est dans une région comprise entre 390 et 410eV. La figure 5 montre le spectre à haute résolution de l'azote du film de passivation.

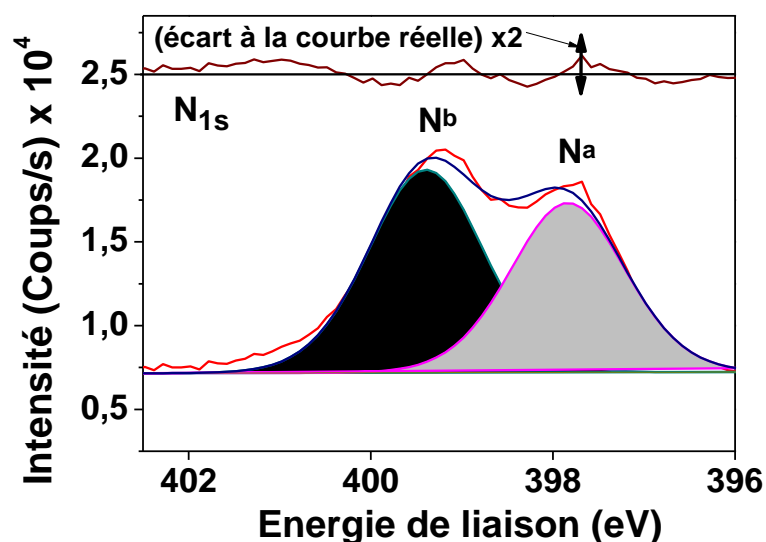


Figure 5 : Spectre XPS (source Al $K\alpha$) de l'azote N_{1s} après une chronoampérométrie ($E_{imp} = +1,3\text{V/SRE}$; $Q = 4\text{mC/cm}^2$; taux de couverture égale à 1) sous éclairage effectuée sur « 10^{18} » dans l'ammoniac liquide (-55°C) Milieu : acide, $\text{pH}=1$; $[\text{NH}_4\text{Br}] = 0,1\text{M}$; réf : SRE ; $T = -55^\circ\text{C}$.

Le spectre N_{1s} (figure 5) est structuré avec deux pics principaux. En première approximation, le spectre XPS de l'azote N_{1s} peut être séparé en deux composantes mixtes de type Gaussienne - Lorentzienne (L/G mix = 30%) situées respectivement à 397,8eV et

399,4eV, et dont la valeur de la largeur à mi-hauteur (FWHM) arbitrairement considérée comme identique pour les deux pics est de 1,5eV. Ces deux valeurs d'énergie de liaison sont dues à la différence des environnements chimiques des atomes d'azotes, impliquant deux sites principaux différenciés. Le premier noté N^a (397,8eV) peut être associé à un azote divalent (lié à deux atomes) ($-N^a=$), le second noté N^b peut être associé à un atome d'azote trivalent (lié à trois atomes) ($-N^b<$) [14,15]. Lorsque nous analysons plus en détail le pic de l'azote, les aires relatives de ces deux pics sont proches. En effet, l'aire relative de N^a correspond à 83% de celle de N^b . Ce rapport d'intensité est très reproductible ce qui implique une configuration de film parfaitement établie et impose un mécanisme de croissance très contraint. Cette allure de signal est une signature caractéristique du traitement anodique de InP dans l'ammoniac liquide (- 55°C). En effet, chaque analyse XPS d'une électrode de InP traitée (quelle que soit la méthode électrochimique) révèle un signal de l'azote identique à celui observé sur la figure 5 tant dans les poids relatifs de cette double distribution que dans les positions en énergie.

Toutefois, la déconvolution du spectre de l'azote N_{1s} en deux composantes, entraîne un écart à la courbe réelle laissant supposer que cette dernière peut être améliorée (fig. 5). L'ajout d'une nouvelle composante d'azote à 400,7eV présenté sur la figure 6, permet d'améliorer celle-ci et d'arriver à une meilleure simulation. Les trois composantes se situent respectivement à 397,8eV pour N^a , 399,3eV pour N^b et à 400,7eV pour N^c . Le rapport $L/G \text{ mix} = 30\%$ a été maintenu. Mais la largeur à mi-hauteur, gardée constante pour toutes les composantes dans une déconvolution, est passée de 1,5eV à 1,35eV. Cette valeur apparaît plus réaliste compte tenu de la résolution du spectromètre utilisée et de la largeur de raie sur C_{1s} obtenue pour la même résolution du spectromètre. À nouveau, les composantes N^a et N^b ont gardé des aires relatives proches. En effet, le rapport entre ces dernières reste globalement proche 0,83. L'aire relative de N^c est quant à elle au plus 10 fois inférieure à celle de N^a . Cette composante peut avoir deux origines : une structuration supplémentaire du film ou une pollution résiduelle par du NH_4Br qui n'est pas suffisamment éliminée au rinçage. La littérature montre qu'une telle contribution donnerait un pic à cette énergie [16]. À ce stade de l'étude nous ne disposons pas d'assez d'éléments pour privilégier l'une des deux hypothèses.

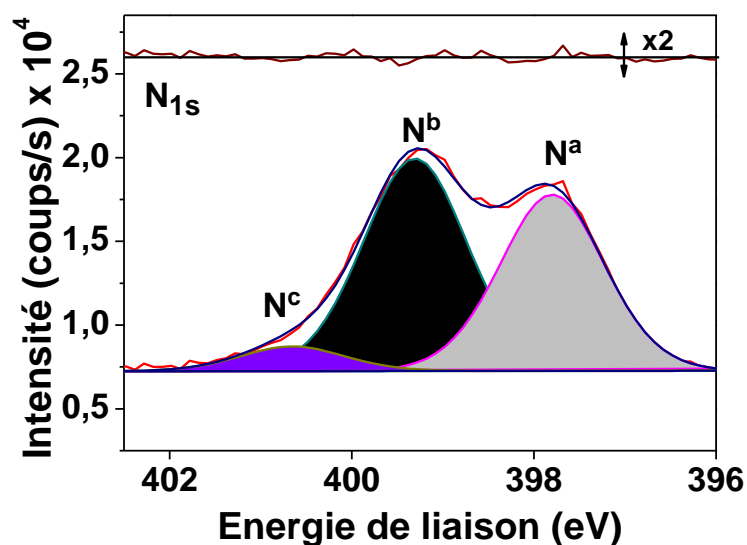


Figure 6 : Spectre XPS de l'azote N_{1s} après le traitement anodique de $InP-n$ « 10^{18} » dans l'ammoniac liquide ($-55^{\circ}C$) après une chronoampérométrie ($E_{imposé} = +1,3V/SRE$, $Q_{imposée} = 4mC/cm^2$, taux de couverture égale à 1) sous éclaircissement. Milieu : acide, $pH=1$; $[NH_4Br] = 0,1M$; réf : SRE ; $T = -55^{\circ}C$.

En conclusion, il y a deux principaux types d'azotes (N^a , N^b) dans le film passivant, et ces derniers se trouvent en proportion proche dans sa composition chimique. Le pic centré à $397,5eV$ noté N^a (azote divalent) correspond dans le cas présent à la liaison phosphazène « $N^a=P$ ». Ce résultat permet de proposer l'environnement suivant : « $P-N^a=P-$ », pour l'azote N^a qui est la contribution des azotes d'un polyphosphazène. En se basant, sur la formule générique d'un polyphosphazène (fig.1), et sur la valeur du rapport N/P^{133} (égale à 2), le pic haute énergie noté N^b correspond dans le cas présent à une liaison de type « N^b-P ». Des études effectuées sur la coordination d'ions Pt^{2+} sur une électrode InP anodisée, ont permis de proposer l'environnement suivant pour l'atome N^b : « H_2N^b-P » [11] ce qui réduit l'un des groupement fonctionnel (R_1 ou R_2) à une fonction amino. Quant à l'azote N^c , nous ne disposons pas assez d'information à ce stade de l'étude pour une proposition d'environnement chimique. Il est à présent intéressant de situer nos résultats dans le contexte de la littérature disponible. Les positions des pics d'azotes obtenues après l'anodisation de la surface de InP par électrochimie (voie humide) et celles des azotes obtenues après nitruration par voie physique (plasma N_2 et bombardement d'ions N_2^+) sont présentés sur le tableau 1.

Electrochimie	Plasma N ₂	Bombardement N ₂ ⁺
<p>N^a : 397,8 eV</p> <p>N^b : 399,3eV [10,11,17,18]</p> <p>“N^c” : 400,7eV” [19,20]</p> <p>FWHM: 1,35eV .</p>	<p>N1: 397,2eV (In-N) ;</p> <p>N2: 398,2eV; 399,7eV (PN_y-NH_z) [21].</p>	<p>N1: 396,7eV (In-N) FWHM: 1,2eV [1]</p> <p>ou</p> <p>N1 : 396,8eV (In-N) ;</p> <p>N2: 397,8eV (In-N-P) ;</p> <p>N3: 399,2eV (P-N) FWHM: 1,78eV [22]</p> <p>ou</p> <p>N: 397,2eV (In-N);</p> <p>N2: 397,6eV (P-N);</p> <p>N3: 403,8eV(Ni) [3].</p>

Tableau 1: Position des niveaux de cœur de l’azote pour différentes surfaces de InP nitrurées, par différentes techniques.

Le tableau 1 montre que les techniques de nitruration effectuées par voie physique favorisent la formation de liaison In-N. Il est néanmoins possible de former des liaisons P-N selon les conditions expérimentales (voir le chapitre bibliographique). Les positions des pics N^a et N^b décrits ici sont similaires à celles observées dans la littérature, notamment par B. Fleutot et *al* sur des composées de type LiPON et LiPONB [10,11,15,16,23]. L’allure particulière du spectre à haute résolution de l’azote couplée à la position énergétique des pics sont caractéristiques d’une liaison de type « N-P ». Nous pouvons donc supposer que la nitruration effectuée par voie électrochimique favorise la formation de liaison de type P-N à la surface de InP. L’analyse XPS d’une surface anodisée dans NH₃ *liq* (reproductibilité du rapport N/P¹³³ et de l’allure du spectre haute résolution de l’azote N_{1s}) suggère la formation d’un film de type « H₂N^b-P=N^a- »_n, dont la composition est parfaitement contrôlée, avec des proportions de sites parfaitement établis.

Comme nous avons pu le voir sur les spectres généraux du chapitre 2, après traitement anodique, le spectre du phosphore P_{2p} présente un nouveau pic centré en 133,02 eV absent sur le spectre d'un échantillon avant anodisation. La figure 7 montre le spectre à haute résolution du phosphore 2p après traitement anodique dans l'ammoniac liquide. La signature du phosphore 2p de la matrice de InP est encore présente, caractérisée par les pics de $P_{2p}^{1/2}$ et $P_{2p}^{3/2}$ centrés respectivement à 129,75 eV et à 128,9 eV avec une largeur à mi-hauteur (FWMH) égale à 0,76 eV. Cela montre que le film formé est mince. Son épaisseur est nécessairement inférieure au libre parcours moyen des électrons de phosphore de matrice éjectés, soit au maximum quelques nanomètres.

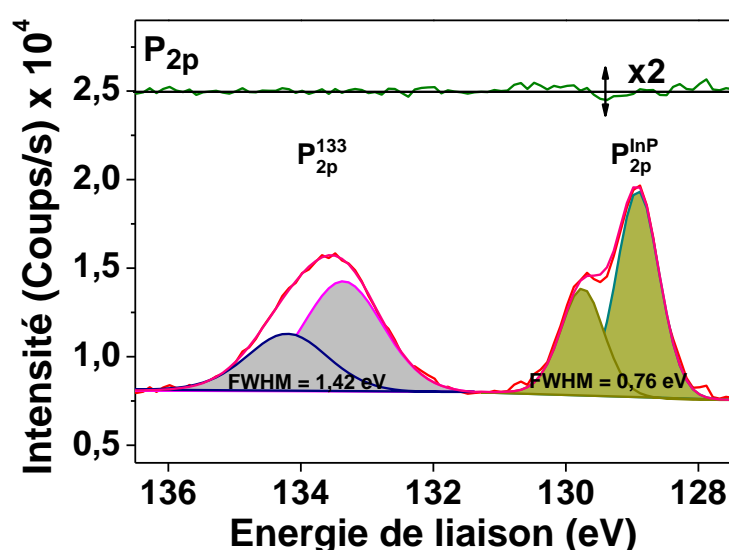


Figure 7 : Spectre XPS du phosphore P_{2p} sur « 10^{18} » après le traitement anodique sous éclairage par chronoampérométrie ($E_{imposé} = +1,3V/SRE$, $Q_{imposé} = 4mC/cm^2$, taux de couverture égale à 1). Milieu : acide, $pH=1$; $[NH_4Br] = 0,1M$; réf : SRE ; $T = -55^{\circ}C$.

La composante du phosphore à plus haute énergie de liaison est la composante spécifique du traitement anodique. Elle peut être séparée en deux composantes mixtes de type Lorentzienne-Gaussienne (L°/G mix = 30%) situées respectivement à 133,36eV et 134,2eV, correspondant au couplage spin-orbite de P^{133} . Ces dernières ont une largeur à mi hauteur plus large (FWMH = 1,42eV), que celles mesurées sur le phosphore basse énergie (P^{InP}). Cela est attendu de part l'organisation moindre du film par rapport au semiconducteur monocristallin utilisé. L'apparition d'un pic de phosphore P_{2p} à haute énergie après traitement anodique, traduit une modification de l'environnement des atomes de phosphore présents à la surface de l'électrode de InP. Le fait que l'énergie de liaison de ce dernier soit supérieure à celui d'une

liaison « P-In » signifie que le phosphore est lié à un atome plus électronégatif que l'indium. Les divers travaux sur l'analyse XPS de composés à base de phosphore et d'azote tel que LiPON ou LiPONB ont montré la présence d'un large pic en haute énergie sur le spectre à haute résolution du phosphore P_{2p} [15,23]. Les auteurs ont montré que l'introduction de l'azote dans un composé de type $Li_{4,4}PO_{4,3}$ entraîne un shift du pic compris entre 134,2 et 135,2eV (liaison de type P-O-P) vers 132,8 et 133,8eV. Ce décalage du pic est dû au remplacement des liaisons P-O par des liaisons P-N [23]. L'ensemble de ces observations couplé à la présence d'azote sur la surface après traitement anodique dans un milieu exempt d'oxygène (NH_3 liq), permet de supposer que le pic P_{2p} aux alentours de 133eV correspond à une liaison de type « P-N ».

La figure 8 montre les spectres haute résolution de l'indium 3d avant et après traitement anodique dans NH_3 liq.

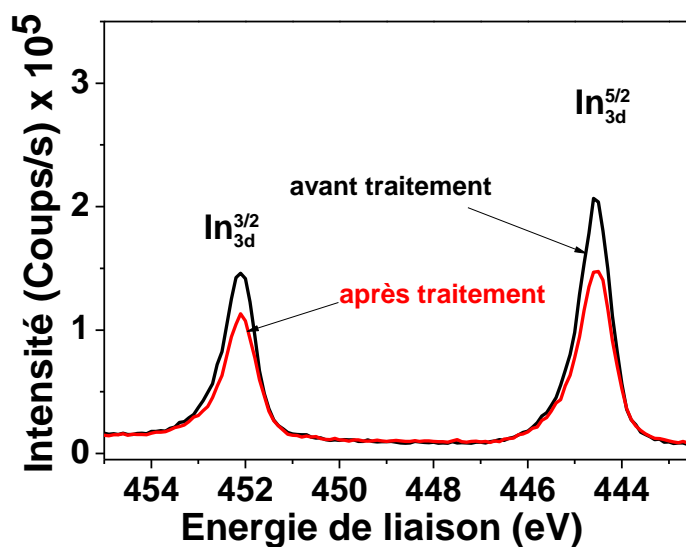


Figure 8 : Comparaison des spectres XPS de l'indium In_{3d} sur « 10^{18} » après le traitement anodique par voltammétrie cyclique dont la charge anodique est égale à $8mC/cm^2$ (en rouge) et l'indium In_{3d} sur « 10^{18} » désoxydé (en pointillé noir). Milieu : acide, $pH=1$; $[NH_4Br] = 0,1M$; réf : SRE ; $T = -55^\circ C$.

Contrairement à l'anodisation en milieu aqueux qui fait apparaître sur le spectre à haute résolution de l'indium une composante haute énergie caractéristique d'une liaison de type In-O, l'anodisation en milieu NH_3 *liq* ne fait pas apparaître de composantes à haute énergie dans les spectres d'indium confirmant ainsi l'absence de liaisons de types In-O ou encore In-N [10,12,24,25].

L'allure du spectre d'indium 3d d'un échantillon ayant subi par voltammétrie cyclique un traitement anodique ne semble pas avoir de réelle différence avec celui d'un échantillon désoxydé, il faut néanmoins noter une baisse de l'intensité des pics $3d^{5/2}$ et $3d^{3/2}$ d'un facteur 1,4 sur le spectre de In_{3d} de l'électrode traitée. Ces différences notables sont dues à la présence du film à la surface de l'échantillon.

L'analyse du spectre d'indium 3d à ce stade suggère que la composition du film obtenu par traitement anodique est exempte d'atomes d'indium.

b) Effet du type de dopage.

Les premiers travaux menés sur l'anodisation d'un semiconducteur dans NH_3 *liq* par O.Seitz [10,16] ont montré l'apparition d'une vague anodique sur InP-p, similaire à celle obtenu sur un type n. Cette dernière est associée à la croissance d'un film de passivation. L'analyse XPS de la composition chimique de la surface de l'échantillon a révélé la présence d'un azote à la surface de l'électrode assez similaire à celui obtenu sur le type n [16]. L'objectif de cette étude est de déterminer si le type du dopage influe néanmoins sur la structure ou sur la position des pics de l'atome N. Nous avons ainsi effectué un traitement anodique similaire (chronoampérométrie anodique (CA) avec $E_{\text{imposé}} = + 1,3\text{V/SRE}$) sur deux électrodes de InP de dopage n et p. La figure 9 présente les spectres haute résolution d'azote et de carbone pour les deux types de dopages (n et p) étudiés au cours de ce travail.

La figure 9 montre une distribution de la structure identique sur les deux spectres de l'azote (présence de 2 pics) pour les deux types de dopage de InP. La seule mais importante différence se situe dans les positions en énergie des deux contributions. Nous observons ainsi pour l'électrode InP-p deux pics situés à 397,5 eV et à 399 eV, et pour l'électrode InP-n les pics se situent à 397,8eV et à 399,3eV. La distance entre les pics N^a et N^b ($= 1,5\text{eV}$) est rigoureusement la même pour les deux types de dopages. Toutefois, il faut noter que toutes les composantes de l'azote d'un InP-n sont décalées de Δ_N ($= 0,3\text{eV}$) vers les hautes énergies par rapport à ceux d'un InP-p.

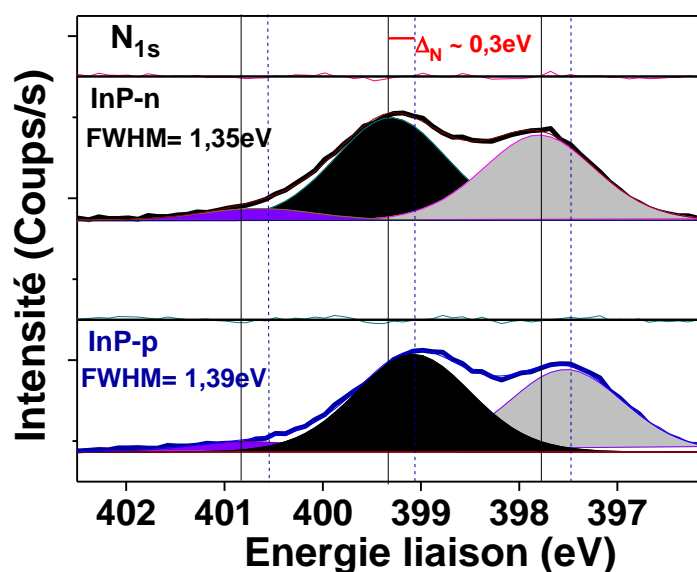


Figure 9 : Spectres XPS de l'azote N_{1s} après le traitement anodique dans NH_3 liq (chronoampérométrie, $Q = 4mC/cm^2$, taux de couverture égale à 1) sur InP-n « 10^{18} » en « noir » et InP-p « 10^{18} » en « bleu ». Milieu : acide, $pH=1$; $[NH_4Br] = 0,1M$; réf : SRE ; $T = -55^\circ C$.

En conclusion : L'allure du signal de l'azote ne dépend pas du type de dopage (n ou p), il est donc fort probable que le dopage n'influe pas sur la structure du film. Toutefois, la nature des dopants affecte la position des pics caractéristiques du spectre de l'azote.

Nous nous sommes ensuite intéressés à l'impact du type de dopage sur les spectres du phosphore 2p et l'indium $3d^{5/2}$ après le traitement anodique. La figure 10 présente les spectres à haute résolution du phosphore 2p et de l'indium $3d^{5/2}$ d'un échantillon InP-n après traitement anodique (Chronoampérométrie sous éclaircissement avec $E_{imposé} = +1,3V/SRE$) et d'un échantillon InP-p après traitement anodique (chronoampérométrie à l'obscurité avec $E_{imposé} = +1,3V/SRE$). Il est important de préciser ici que la charge anodique appliquée au cours de l'anodisation des deux électrodes est identique. Cette dernière est suffisante pour l'obtention un taux de couverture du film égale à 1 dans les 2 cas. Nous distinguons sur les deux spectres la présence des deux types de phosphores $P_{2p}^{3/2}$ respectivement situées à 128,4eV et 133,1eV dans le cas de InP-p et à 128,9eV et 133,4eV dans le cas de InP-n (fig.10.a). Le décalage Δ_{InP} de la position des pics du phosphore (P^{InP}) reste identique à celui observé sur les spectres des échantillons désoxydés (fig.4.a). Au niveau des pics du phosphore

P^{133} , un écart Δ_{133} proche de 0,3eV est observé sur les spectres des électrodes traitées, ce dernier est identique à Δ_N présent sur la figure 9.

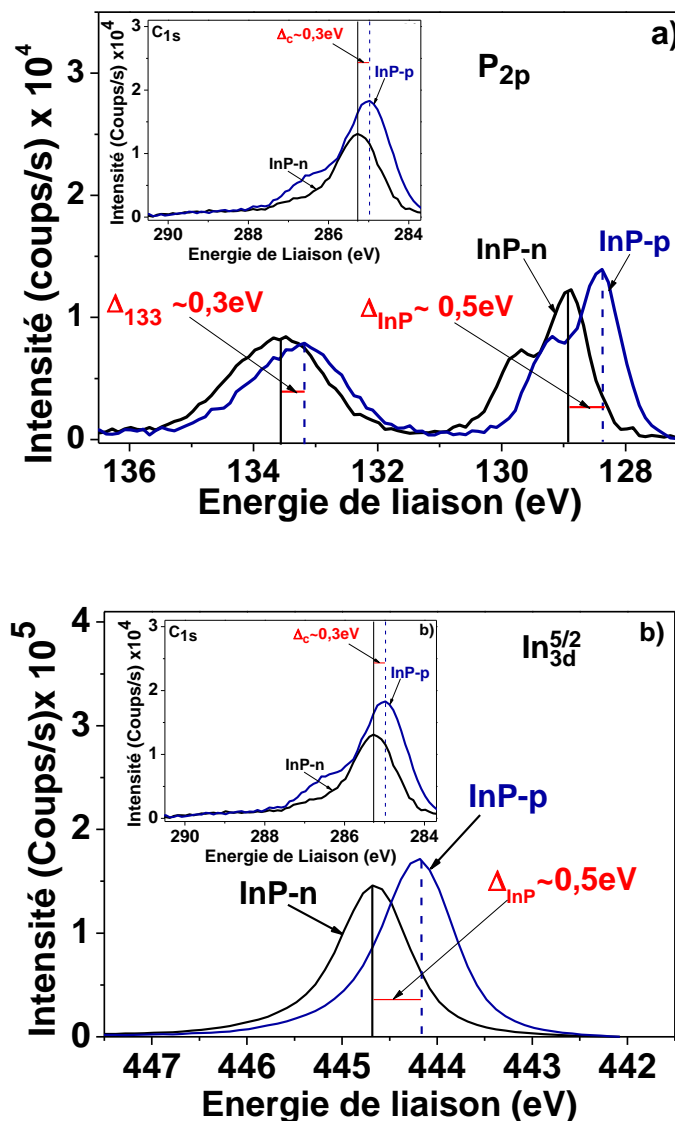


Figure 10 : Spectres XPS:(a) du phosphore P_{2p} et (b) de l'indium $In_{3d}^{5/2}$ après un traitement anodique (chronoampérométrie, $Q = 4mC/cm^2$, taux de couverture égal à 1) sur InP-n « 10^{18} » en « noir » et InP-p « 10^{18} » en « bleu ». Milieu : acide, $pH=1$; $[NH_4Br]= 0,1M$; réf : SRE ; $T = -55^\circ C$. Figure insérée : Spectres XPS C_{1s} après traitement (chronoampérométrie, $Q = 4mC/cm^2$, taux de couverture égal à 1) sur InP-n « 10^{18} » en « noir » et InP-p « 10^{18} » en « bleu ». Milieu : acide, $pH=1$; $[NH_4Br]= 0,1M$; réf : SRE ; $T = -55^\circ C$.

Le même décalage (Δ_{InP}) est observé sur les spectres de l'indium des échantillons de type p et n après traitement anodique (fig.10.b). Tout comme précédemment (fig.8), l'intensité des pics de $\text{In}_{3d}^{5/2}$ des 2 échantillons après traitement anodique est inférieure à celle présente sur les échantillons avant traitement anodique (fig.4.b).

Pour discerner si les décalages sont dus à un effet de charge, nous avons choisi de comparer les spectres à haute résolution du carbone 1s (C_{1s}) des deux électrodes (voir figure insérée). Un décalage Δ_C de presque + 0,3eV est observé entre les spectres haute résolution des carbones C_{1s} des deux électrodes. Tout comme sur les spectres P_{2p} , $\text{In}_{3d}^{5/2}$ et N_{1s} , le pic d'intensité du carbone de l'électrode InP-p se situe à plus basse énergie que celui de InP-n. Le décalage observé sur les spectres de carbone 1s peut être relié à celui présent sur les phosphores 2p haute énergies et celui des azotes (valeur des Δ_N et Δ_C sont identiques). Néanmoins, ce dernier n'est pas le même que celui observé sur les phosphores de la matrice et sur l'indium. En effet, Δ_{InP} reste identique à celui observé sur les spectres des échantillons désoxydés.

L'écart présent sur le phosphore de matrice et l'indium des deux électrodes traitées ne peut être attribué qu'à la différence des positions des niveaux de Fermi suivant le type de dopage du semiconducteur [26,27]. Malgré des différences observées au niveau du positionnement des intensités de pics, ce résultat est en accord avec ceux présentés au cours des travaux de O.Seitz [16].

En conclusion, le type de dopage n'influe pas sur l'allure spectrale du phosphore (P_{2p}) de l'azote (N_{1s}) et de l'indium ($\text{In}_{3d}^{5/2}$) avant et après traitement, mais cette dernière entraîne un décalage (Δ_{InP}) de la position des pics du phosphore de matrice et de l'indium. Ce shift est maintenu sur ces atomes après anodisation des échantillons (de type n et p) et peut être associé à la différence de positionnement des énergies de Fermi. Notons toutefois que sur les atomes détectés seulement après l'anodisation (N et P^{133}) et les atomes de contaminations (C et O) le shift (Δ_C , Δ_N et Δ_{133}) des positions de pics est inférieur à celui observé sur les atomes caractéristique de la matrice de InP (P^{InP} et In). En effet, ce dernier est égal à 0,3eV alors qu'il est égal à 0,5eV pour les atomes constituant la matrice de InP. Cette différence est due à la présence du film à la surface des deux types d'électrodes traitées. En se basant sur ce résultat, il est possible que l'interaction entre le film et la matrice du semiconducteur soit différente selon le type de dopage. Cela peut s'expliquer par un décrochage des bandes situées au niveau de l'interface par rapport aux niveaux de Fermi présents dans le cœur du semiconducteur.

c) Etude de la stabilité à l'air des électrodes de InP traités dans NH_3 liq.

L'analyse de l'évolution des rapports atomiques à l'air effectuée sur des échantillons InP-n ayant subi un traitement anodique en mode galvanostatique dans NH_3 liq révèle une stabilité de ces derniers (chapitre 2). Cette étude a permis de déterminer qu'une charge anodique de $0,5\text{mC}/\text{cm}^2$ appliquée en mode galvanostatique est bien suffisante pour l'obtention d'un film couvrant sur InP (chapitre 2). Cependant le suivi des rapports atomiques dans le temps n'apporte pas assez d'information sur une quelconque évolution de la structure du film. Une question reste pourtant en suspens, la structure du film est-elle dépendante du milieu ? Il est très difficile d'avoir une réponse à cette question juste avec une simple étude de la variation des rapports atomiques au cours du temps. Il semble donc qu'une analyse de l'évolution dans le temps des spectres d'éléments présents à la surface de l'électrode soit nécessaire pour la compréhension des résultats obtenus dans le chapitre précédent.

La figure 11 montre l'évolution au cours du temps des spectres à haute résolution des atomes présents à la surface d'un échantillon InP-n « 10^{18} » ayant subi un traitement anodique (galvanostatique) dont la charge imposée est de $0,5\text{mC}/\text{cm}^2$. Pour pouvoir comparer les spectres au cours du temps nous avons normalisé les spectres de l'échantillon à $t = 0$ et ceux à $t = 2$ ans par rapport au phosphore de la matrice (P^{InP}), c'est-à-dire que nous avons égalisé les intensités de P^{InP} à $t = 0$ et $t = 2$ ans. Cette démarche permet de comparer l'évolution des atomes composant le film, et des atomes contaminants (oxygène et carbone) par rapport aux atomes de phosphore de la matrice.

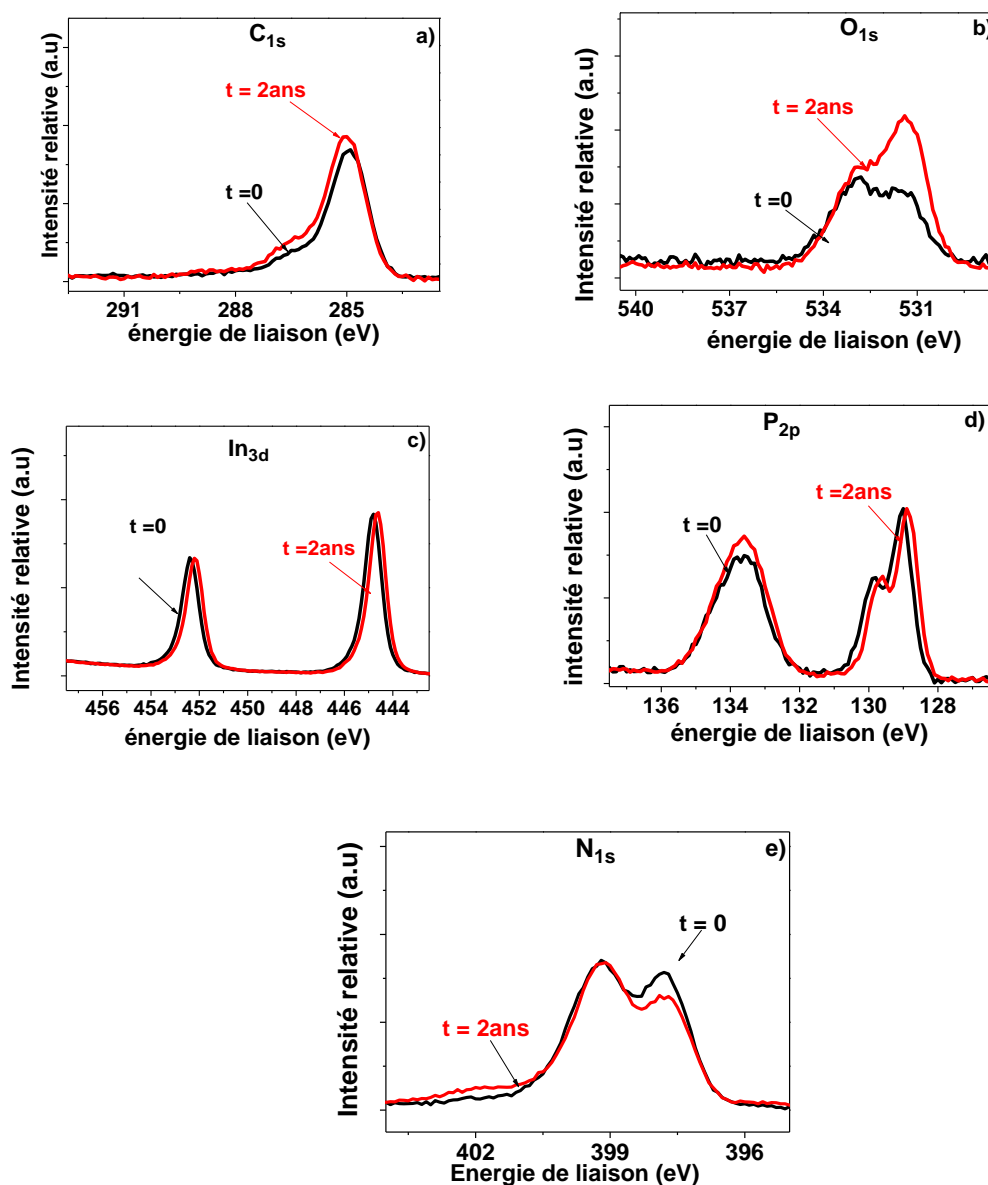


Figure 11 : Comparaison au cours du temps des spectres XPS du carbone 1s (courbe a), de l'oxygène 1s (courbe b), de l'indium 3d (courbe c), du phosphore 2p (courbe d) et de l'azote 1s (courbe e) sur « 10^{18} » ayant subi un traitement galvanostatique ($J = 0,7 \mu A/cm^2$) dont la charge imposée est de $0,5 mC/cm^2$. Milieu : acide, $pH=1$; $[NH_4Br] = 0,1M$; réf : SRE ; $T = -55^\circ C$.

Les résultats présentés sur la figure 11 nous permettent de tirer des conclusions intéressantes sur le vieillissement à l'air de l'interface de InP traité.

- Au bout de 2ans, une légère augmentation par rapport à l'état initial du signal du carbone 1s est observée (fig 11.a). Ce résultat permet de voir l'affinité entre le film de phosphazène et des composés carbonés.

- L'intensité du pic de l'oxygène 1s basse énergie de l'échantillon vieilli est beaucoup plus élevé que celui de l'état initial, ces différences peuvent s'expliquer par une certaine affinité entre les atomes d'oxygène et la surface traité (fig. 11.b).
- Le signal du spectre de l'indium 3d (fig.11 c) n'évolue pas au cours du temps. Le résultat important que nous apporte l'étude de l'évolution du signal d'indium au cours du temps est l'absence d'élargissement de son signal vers les hautes énergies de liaison. Par cette analyse nous avons ainsi pu observer le rôle protecteur du film (pas de formation de liaison In-O au cours du temps) [28].
- Le signal du phosphore P^{133} (figure 11.d) a légèrement augmenté au cours du temps, comme celui du carbone C_{1s} et celui de l'oxygène O_{1s} basse énergie ($E_p = 531,4\text{eV}$). Les positions de pic du phosphore 2p ($P^{3/2}$) de la matrice et du phosphore 2p haute énergie (P^{133}) situés respectivement à 129eV et à 133,5eV du signal de l'échantillon à l'état initial sont similaires à ceux de l'échantillon vieilli. Ce résultat peut s'expliquer par une légère interaction entre les atomes de phosphore présents à la surface de l'électrode traitée et l'oxygène [12,29].
- La figure 11.e montre les spectres à haute résolution de l'azote 1s, d'un échantillon traité à l'état initial (courbe noir) et du même échantillon analysé 2 ans après (courbe rouge). Le signal de l'azote N^a a un petit peu diminué au cours du temps, et il apparait vers 402eV un petit pic sur le spectre de l'échantillon vieilli. Ces changements sont probablement liés à la légère augmentation des signaux des atomes constituant la couche de contaminant (carbone et oxygène).

La comparaison des différents spectres haute résolution des atomes présents à la surface de l'échantillon traité à $t = 0$ avec ceux laissés à l'air durant 2 ans révèle une conservation de la composition chimique et de la structure du film, et ce malgré l'apparition d'un léger pic vers 401 eV sur le spectre de l'azote. Le maintien global de l'allure des spectres après 2ans d'exposition à l'air couplée à l'absence de pic haute énergie sur le spectre de l'indium, confirme le caractère couvrant et protecteur du film pour une charge appliquée de $0,5\text{mC/cm}^2$ [11,12].

Ces résultats majeurs permettent donc de supposer que la charge minimum nécessaire pour la formation d'un film couvrant à la surface de InP, est au maximum de 0,5mC/cm² pour un traitement anodique effectué par chronopotentiométrie (chapitre 2). Le maintien de l'allure des spectres après 2 ans à l'air couplé à la stabilité des rapports atomiques peuvent être interprété par l'existence probable d'une liaison entre P¹³³ et In. Cette hypothèse pourrait par la même occasion expliquer la légère dissymétrie observée sur le spectre In_{3d} après le traitement anodique.

La synthèse des spectres haute résolution permet de faire ressortir plusieurs faits majeurs :

- La structuration du niveau N_{1s} avec ses deux niveaux principaux que l'on peut relier à l'existence de deux sites d'azote. L'un incorporé dans le squelette d'un réseau de type polyphosphazène (N^a). L'autre sur l'un des deux groupements fonctionnels reliés au phosphore qui ne peut être qu'un groupement amino (N^b) comme indiqué sur le schéma ci-dessous.

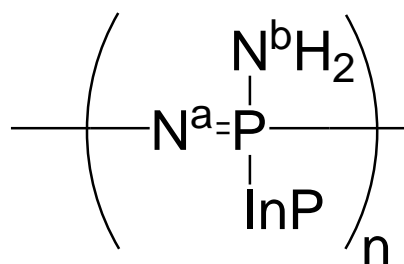


Figure 12 : Schéma probable de la disposition des atomes d'azotes à la surface de InP

Les positions en énergies de ces deux contributions principales sont similaires aux situations analogues observées dans la littérature [14,15,23,30,31]. L'aire attribuée au groupement amino (N^bH₂) ancrée sur le phosphore laisse supposer le caractère extérieur de ce groupement dans la structure qui a tendance à privilégier son intensité d'émission.

- La présence d'une contribution P_{2p} haute énergie relié au pic N_{1s} donne un rapport « N^a + N^b »/P¹³³ très voisin de 2 qui permet de faire le diagnostic d'un recouvrement de InP par un film de la famille des polyphosphazènes. Cette contribution à 133eV peut aussi avoir une contribution liée à l'existence d'une phase d'oxyde de InP. Cette hypothèse peut s'éliminer facilement par l'absence totale d'un pic à haute énergie côté In, qui est la signature classique d'un oxyde mixte sur InP [12,29].

- Un autre point essentiel est celui du maintien à un niveau quasi identique du rapport In/P^{InP} qui implique un sous réseau de InP inchangé malgré le traitement anodique. Ce sous

réseau peut être associé au groupement R_2 sur le réseau du polymère. Il stabilise le film sur la surface du matériau InP. La légère asymétrie présente côté In suggère un ancrage sur les sites de la face 100 du semiconducteur, ainsi qu'une configuration électronique légèrement différente liée à l'interaction film-InP. C'est ainsi que grâce à l'étude de stabilité à l'air d'une électrode traitée, nous avons observé une conservation des rapports atomiques après 2ans de vieillissement à l'air (chapitre 2). L'étude de l'évolution dans le temps (vieillissement à l'air) de l'allure des spectres haute résolution des atomes présents à la surface d'un échantillon traité a révélé un maintien de la composition chimique du film (fig.11). Le résultat majeur mis en évidence par cette étude est l'absence d'un pic haute énergie sur le spectre de In, traduisant le caractère couvrant du film à partir des valeurs caractéristiques de rapports présentés dans le chapitre 2

- Le dernier point qui nous reste à soulever dans ce travail repose sur la position des raies des atomes présents à la surface de InP avant et après traitement anodique en fonction du type de dopage. On distingue clairement une différence de positionnement de pics entre un échantillon de type n et celui de type p. Cette différence dépend de l'origine du signal réseau de InP ou du réseau du film passivant. Le décalage de 0,5eV entre les pics de matrices du type n et du type p est maintenu après couverture du film, provient des différences de positionnement des niveaux de Fermi entre n et p. Par contre, le différentiel de 0,3eV observé pour tout ce qui touche au film et à la contamination carbonée montre une structuration particulière de l'interface.

II. Reproductibilité expérimentale.

Les rapports atomiques de surface après le traitement anodique, étudiés dans le chapitre 2, révèlent qu'ils tendent vers une valeur stationnaire, synonyme d'un taux de couverture égale à 1. Ce point important a été souligné dans le chapitre précédent mais cette reproductibilité de données de surface très souvent délicate est un aspect que nous avons voulu mettre en avant ici. Cette étude conditionne toute notre hypothèse d'un film bien établi au terme d'un processus électrochimique d'extrême surface. L'analyse XPS présentée dans le chapitre précédent montre une dépendance entre l'évolution des valeurs de rapports atomiques et la méthode électrochimique utilisée en fonction de la charge appliquée lors du processus d'anodisation. Par contre, nous avons pu observer que quelle que soit la technique électrochimique (Voltampérométrie cyclique, chronoampérométrie, et chronopotentiométrie)

utilisée en fonction de la charge, la valeur du rapport N/P^{133} est égale à 2. En revanche, le rapport P^{133}/P^{InP} augmente et tend progressivement vers 1 au cours de la formation du film. Le rapport In/P^{InP} quant à lui ne semble pas être influencé par le traitement anodique, il reste donc approximativement égale à 1,1. Le dernier rapport étudié est celui qui met en jeu la somme des atomes du film formé durant l'anodisation ($N+P^{133}$) et la somme des atomes constituant le semiconducteur ($In+P^{InP}$). Le rapport $(N+P^{133})/(In+P^{InP})$ augmente en fonction de la charge consommée et tend vers 1,43 lorsque le film est totalement couvrant (taux de couverture (θ) égal à 1). Ce résultat est confirmé par la conservation des rapports (chapitre 2) et par le maintien de l'allure des spectres lors de l'étude du vieillissement à l'air des électrodes traitées (fig.11).

Dans la suite de ce travail nous avons choisi de comparer les rapports atomiques d'échantillons dont la charge anodique est suffisante pour la formation d'un film couvrant mais impliquant des charges très différentes du fait de la méthode électrochimique employée, du type de dopage, du taux de dopage et du pH dans NH_3 liq. Les résultats de cette étude sont présentés sur la figure 13. Cette étude montre la dispersion des différentes valeurs de rapports atomiques des échantillons. Les échantillons notés G ont subi un traitement galvanostatique ($i = 0,1\mu A$). La charge anodique appliquée sur les échantillons G1, G2 et G3 est de $0,5mC/cm^2$, celle de G4 est de $9,5mC/cm^2$ et celle de G5 est de $0,3mC/cm^2$. Les échantillons notés P ont subi un traitement anodique en mode potentiostatique (chronoampérométrie). Le potentiel imposé sur les échantillons P1, P4 et P5 est égal à $+1,3V/SRE$, la charge anodique appliquée correspond respectivement à $3,7mC/cm^2$ pour P1, à $3,6mC/cm^2$ pour P4 et $4mC/cm^2$ pour P5. L'échantillon P3 (InP-p) est dopé p, le potentiel imposé est égal à $+1,3V/SRE$, et la charge anodique associée est $3,4mC/cm^2$. Pour P5, la valeur du potentiel imposé est $+1,45V/SRE$ et la charge anodique associée est $21,3mC/cm^2$. Les échantillons notés CV ont subi une anodisation par voltammétrie cyclique. Les traitements anodiques effectués sur les électrodes CV1, CV2, CV3 et CV4 ont été réalisés à différentes vitesses de balayage (v): $v = 20mV/s$ pour CV1 et CV4, $v = 50mV/s$ pour CV2, et $v = 100mV/s$ pour CV3,. La charge anodique associée à ces échantillons est respectivement égale à $8mC/cm^2$ pour CV1 et CV4, égale à $7mC/cm^2$ pour CV2 et égale à $4mC/cm^2$ pour CV3. CV5 correspond à un échantillon où l'anodisation a été réalisée en milieu neutre ($pH = 16,5$; $[KBr] = 0,1M$). Précisons que nous avons utilisé du bromure d'ammonium pour le milieu acide (CV1 à CV4 ; G1 à G5 et P1, P2, P4, P5) et du bromure de potassium pour le milieu neutre non-tamponné (CV5). La charge anodique associée à cette électrode est égale à $3mC/cm^2$. Le choix de ces électrodes est due au fait que dans le chapitre 2 nous avons observé

une stabilisation de tous les rapports (N/P^{133} , P^{133}/P^{InP} , In/P^{InP} , $(N+P^{133})/(In+P^{InP})$) autour de valeurs de charge caractéristiques selon la méthode électrochimique utilisée. Ces derniers se stabilisent à partir d'une charge anodique proche de $0,3\text{mC}/\text{cm}^2$ pour le mode galvanostatique, et aux alentours de $3\text{-}4\text{mC}/\text{cm}^2$ pour les modes voltammétrie cyclique et potentiostatique.

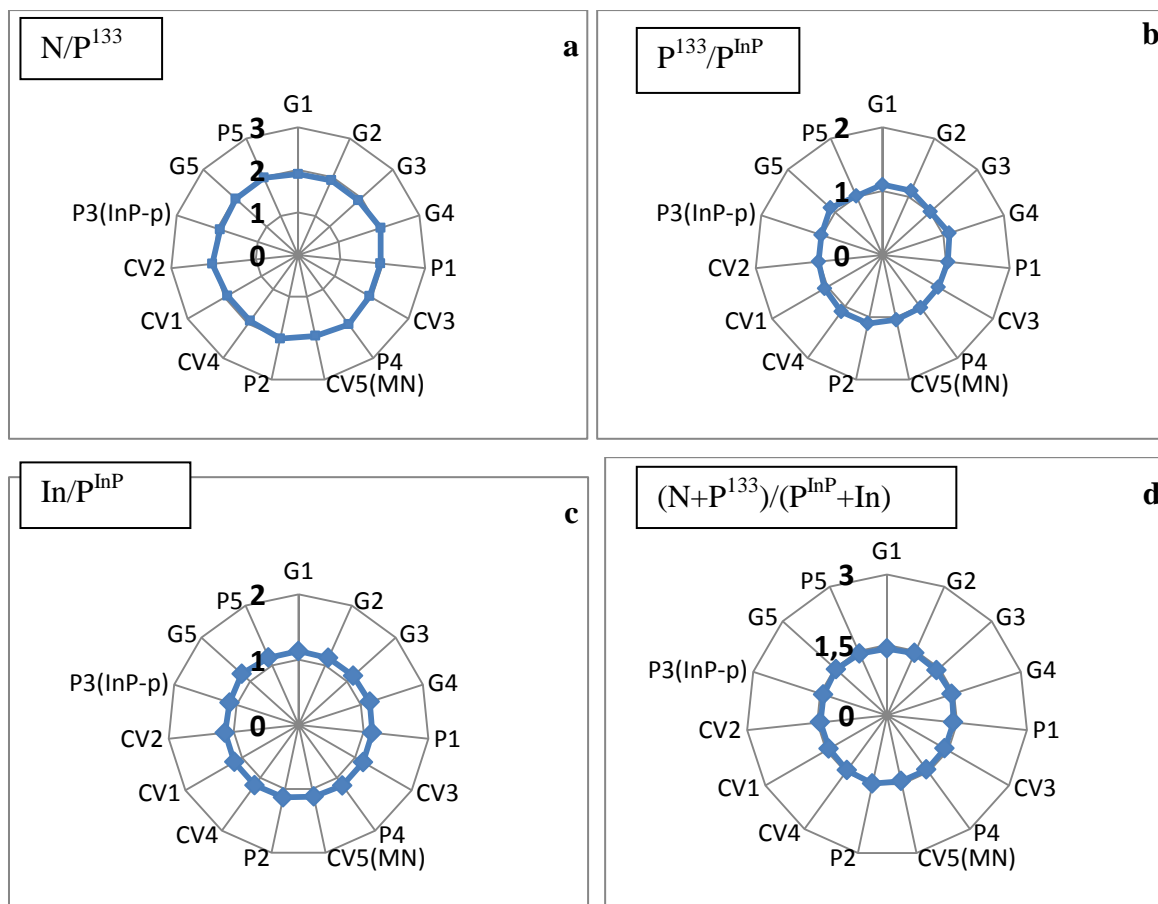


Figure 13 : Distribution des rapports atomiques N/P^{133} (a), P^{133}/P^{InP} (b), In/P^{InP} (c), et $(N+P^{133})/(In+P^{InP})$ (d) pour différents échantillons de InP après le traitement anodique. Milieu : acide, $pH=1$; $[NH_4Br] = 0,1M$; réf : SRE ; $T = -55^\circ C$. Et pour $CV5$ (MN) milieu : neutre non tamponné, $pH=16,5$; $[KBr] = 0,1M$; réf : SRE ; $T = -55^\circ C$.

La figure 13.a montre une dispersion assez homogène du rapport N/P^{133} autour de la valeur 2. Le maintien de l'homogénéité de ce rapport démontre tout d'abord la répétabilité de l'aire de la double structure de l'azote, malgré une disparité importante de la charge imposée ($0,3\text{mC}/\text{cm}^2 \leq Q \leq 21,33\text{mC}/\text{cm}^2$), traduisant une conservation des environnements des azotes N^a et N^b . Nous observons également que les paramètres tels que le pH de NH_3 *liq* ou le type de dopage n'influent pas sur la composition chimique du film. Ce résultat majeur permet de

supposer à ce stade de l'étude que ni la quantité et/ou la nature des impuretés dopantes, ni le sel de fond (NH_4Br , KBr) présent dans le solvant ne semble jouer un rôle dans la formation du film. L'absence de rôle du sel de fond dans la formation du film est en accord avec l'étude électrochimique en milieu acide (chapitre 2).

La dispersion des valeurs du rapport $\text{P}^{133}/\text{P}^{\text{InP}}$ (fig. 13.b) est tout aussi homogène que celle de N/P^{133} , en effet, la majorité de celles-ci sont comprises entre 1 et 1,1. Le rapport $\text{P}^{133}/\text{P}^{\text{InP}}$ est une signature du taux de couverture du film. Il représente donc une excellente sonde *ex situ* de l'évolution de l'interface InP/film .

La figure 13.c montre une distribution homogène des valeurs du rapport $\text{In}/\text{P}^{\text{InP}}$. En effet, ces dernières se situent toutes aux alentours de 1,1.

La figure 13.d montrent que les valeurs du rapport $(\text{N}+\text{P}^{\text{film}})/(\text{P}^{\text{InP}}+\text{In})$ se situent autour de la valeur 1,43. Le fait que le rapport $(\text{N}+\text{P}^{\text{film}})/(\text{P}^{\text{InP}}+\text{In})$ soit inférieur à 2, permet de penser que le film formé est mince. L'indépendance de la valeur de ce rapport à la charge et la méthode utilisée nous permet de supposer que l'épaisseur du film est toujours constante.

La distribution homogène des valeurs des différents rapports atomiques (N/P^{133} , $\text{P}^{133}/\text{P}^{\text{InP}}$, $\text{In}/\text{P}^{\text{InP}}$ et $(\text{N}+\text{P}^{\text{film}})/(\text{P}^{\text{InP}}+\text{In})$) décrit sur la figure 13, suggère que le mécanisme de formation du film est indépendant du pH du milieu et du type de dopage. La reproductibilité des rapports atomiques mise en évidence ici quelle que soit la charge appliquée et la méthode utilisée est une signature d'un mécanisme de formation du film clairement établi. Ce résultat traduit une maîtrise et une expertise du procédé d'anodisation d'une électrode de InP dans NH_3 *liq*.

En conclusion, il est possible de former un film stable composé de phosphore et d'azote sur une surface de InP (n ou p) par voie électrochimique. Par ailleurs, selon la méthode électrochimique utilisée lors de l'anodisation de l'électrode, seul le nombre de trous présents à la surface (charge Q appliquée) et le solvant (NH_3 *liq*) interviennent dans la modification de l'interface InP/film , contribuant ainsi à la formation d'un film de la famille des phosphazènes. Le film est le même pour toutes les méthodes. Ce résultat est d'autant plus surprenant car les charges appliquées à la surface du semiconducteur sont très différentes ($0,3\text{mC}/\text{cm}^2 < Q < 21,3\text{mC}/\text{cm}^2$). La reproductibilité des rapports atomiques couplée à la grande distribution des charges anodiques suggère la présence d'une réaction annexe. Cette dernière pourrait soit correspondre à l'établissement d'une réaction stationnaire de dissolution / formation du film à la surface de InP , soit être une oxydation de NH_3 en N_2 .

III Charge minimum nécessaire à la formation du film.

Dans la sous partie précédente, nous avons démontré le caractère reproductible du procédé de formation d'un film de type phosphazène sur InP par voie électrochimique. L'étude de l'évolution des rapports atomiques en fonction de la technique utilisée et de la charge appliquée faite dans le chapitre 2, nous a révélé que selon la méthode électrochimique utilisée, une charge minimum est nécessaire pour que tous les rapports se stabilisent (taux de couverture égale 1). Nous avons ainsi pu déterminer qu'à partir d'une charge située entre $0,25\text{mC/cm}^2$ et $0,3\text{mC/cm}^2$, tous les rapports atomiques sont stables pour une anodisation en mode galvanostatique. Les valeurs de ces derniers sont très proche de celles d'autres échantillons ayant subi une anodisation par chronoampérométrie et voltammétrie cyclique, et dont la charge imposée est proche de 3mC/cm^2 (fig.12). L'étude de la stabilité à l'air par XPS de 3 échantillons ayant subi un traitement anodique en mode galvanostatique dont la charge appliquée est de $0,5\text{mC/cm}^2$, effectuée dans le chapitre 2, n'a révélé aucun vieillissement des électrodes traitées (conservation des rapports atomiques et absence de liaison de type In-O). Ce résultat a permis de supposer que le taux de couverture est égal à 1 pour cette charge. Cette méthode apparaît donc particulièrement douce. En effet, par rapport aux deux autres, elle apparaît comme celle minimisant le plus l'implication de la réaction annexe

Néanmoins, l'analyse de l'évolution des rapports atomiques ne décrit pas de façon fine l'impact de la charge sur la composition chimique du film. Nous allons donc nous intéresser durant cette sous partie à l'influence de la charge appliquée sur l'allure des spectres à haute résolution des atomes présents à la surface de InP après traitement. L'objectif de cette étude est de déterminer si une relation existe entre la charge Q appliquée et l'allure des spectres haute résolution des atomes constituant le film à la surface de InP. Pour y parvenir, l'évolution de la composition chimique du film pour des charges faibles a été faite. L'obtention d'un film couvrant par ces dernières nécessite une anodisation de l'électrode par chronopotentiométrie (mode galvanostatique). Nous avons ainsi essayé de déterminer la charge minimum nécessaire pour la formation d'un film couvrant ($\theta = 1$), l'idée étant de voir si la charge est la même que celle obtenue dans le chapitre 2. Nous avons ensuite étudié la variation de la composition chimique du film lorsque l'on applique des charges très élevées par rapport à celle nécessaire pour sa formation. L'objectif de cette étude est l'analyse de la

stabilité chimique de la surface en fonction de la charge consommée à l'interface par contrôle électrochimique.

1) Détermination de la charge minimum nécessaire à la formation d'un film couvrant : étude du mode galvanostatique.

Dans le chapitre 2 nous avons décomposé l'évolution de la courbe $E = f(t)$ en trois zones bien distinctes (fig.14) caractérisées par des changements de pente et probablement associés à des processus électrochimique distincts à l'interface $\text{InP} / \text{NH}_3 \text{ liq}$ (chapitre 2). La figure 14 montre un chronopotentiogramme représentant l'évolution du potentiel en fonction du temps à courant constant (ici $J = 0,7 \mu\text{A}/\text{cm}^2$) d'une électrode $\text{InP-n} \ll 10^{18}$ » dans l'ammoniac liquide (-55°C). Les différents points d'analyse notés de A' à D' sur la figure 14 correspondent chacun à un échantillon unique, traité dans $\text{NH}_3 \text{ liq}$ et ensuite analysé par XPS. Ces électrodes se trouvent dans des zones caractéristiques du changement de réactions électrochimiques à l'interface $\text{InP}/\text{NH}_3 \text{ liq}$. Le point A' se situe au début de la zone II, le point B' à fin du 1^{er} régime de la zone II, le point C' se trouve à la fin du 2^{ème} régime de la zone II) et le point D' quant à lui correspond au chronopotentiogramme entier et se situe dans la zone III (chapitre 2). Les analyses XPS de chacune de ces électrodes permettent d'affiner le lien entre l'évolution du potentiel et la composition chimique de la surface de InP. Cette démarche a pour but de valider le couplage électrochimie - XPS. L'intégration de la charge coulométrique comprise entre le potentiel de repos et chacun de ces points, permet de calculer la charge impliquée à l'interface. La charge induite au point A' vaut $0,045 \text{mC}/\text{cm}^2$, $0,2 \text{mC}/\text{cm}^2$ au point B', $0,3 \text{mC}/\text{cm}^2$ au point C' et $0,5 \text{mC}/\text{cm}^2$ au point D'.

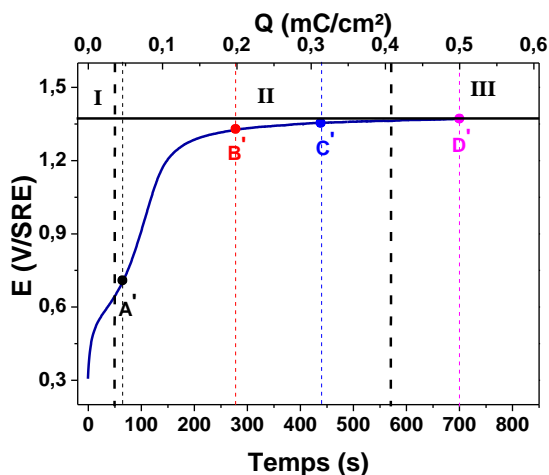


Figure 14 : Chronopotentiogramme ($J = 0,7 \mu\text{A}/\text{cm}^2$) sur « 10^{18} » sous éclaircissement dans l'ammoniac liquide (-55°C). Les points A' ($Q = 0,045 \text{ mC}/\text{cm}^2$), B' ($Q = 0,31 \text{ mC}/\text{cm}^2$), C' ($Q = 0,31 \text{ mC}/\text{cm}^2$), D' ($Q = 0,5 \text{ mC}/\text{cm}^2$), représentant les différents points caractéristique du chronopotentiogramme. Milieu : acide, $\text{pH}=1$; $[\text{NH}_4\text{Br}] = 0,1 \text{ M}$; réf : SRE ; $T = -55^\circ\text{C}$, sous éclaircissement.

Seuls les éléments déterminants pour la compréhension des modifications apportées par le traitement anodique sont comparés, à savoir le phosphore, l'azote et l'indium. Cette étude a pour but de mettre en évidence l'évolution des différents éléments à la surface en fonction de la charge. La comparaison des spectres XPS de 4 échantillons différents n'est pas aisée. Les spectres des 4 échantillons sont normalisés par rapport aux atomes composant la matrice de l'électrode, c'est-à-dire que nous avons égalisé les intensités de In et P^{InP} . Cette démarche permet d'observer l'évolution des atomes composant le film par rapport à la charge. La figure 15 montre, les spectres haute résolution des atomes présents à la surface de InP obtenus pour les différentes charges.

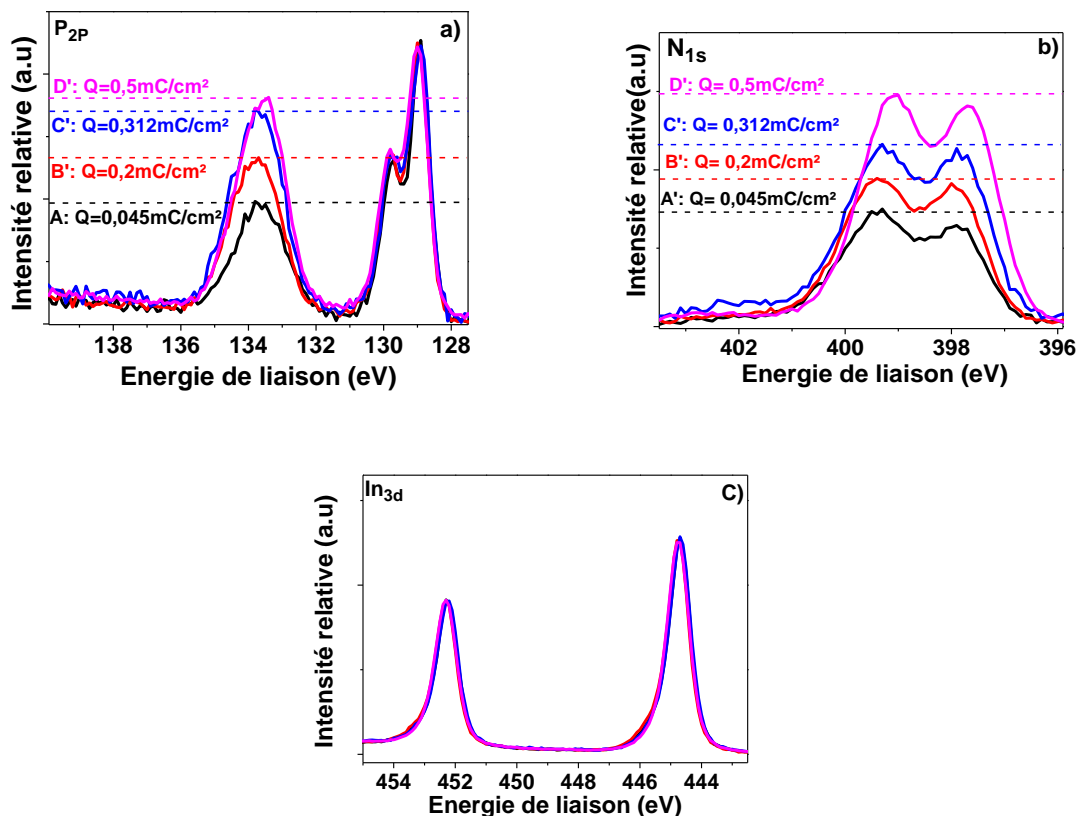


Figure 15: Comparaison des spectres XPS normalisés sur les atomes de la matrice du phosphore 2p (courbe a), de l'azote 1s (courbes b) et de l'indium 3d (courbe c) pour les différents points A' (en noir), B' (en rouge), C' (en bleu) et D' (en rose) effectués sur « 10^{18} ».

L'étude des rapports atomiques effectuée précédemment (chapitre 2), a montré une évolution des rapports atomiques au cours de l'évolution du chronopotentiogramme. La figure 15 montre l'évolution des spectres atomique de surface. L'étude des spectres de l'indium ne révèle pas d'évolution du signal de l'indium en fonction de la charge (fig.15.c). Ce résultat suggère qu'aucune espèce à base d'indium n'intervient au cours de la formation du film à la surface.

La figure 15.a. montre une augmentation progressive de l'aire relative du phosphore haute énergie (P^{133}) en fonction de la charge imposée. Pour le point A', où la charge anodique est de 0,045mC/cm², nous observons un pic assez significatif du phosphore haute énergie (P^{133}) dont l'aire relative correspond à 36% de de celle de P^{InP} . Nous constatons également la présence de la double structure de l'azote dès le point A' ($Q = 0,045\text{mC/cm}^2$). L'observation d'une composition chimique du film clairement défini à une charge aussi faible suggère la

présence de petits nuclei sur lesquels le film est déjà présent. Preuve d'une nucléation initiale très rapide et la formation de nuclei ayant la même structure chimique que le film final.

L'augmentation des aires relatives de P^{133} et de l'azote N_{1s} jusqu'au point C' ($Q = 0,31 \text{ mC/cm}^2$) observée, traduit une croissance du film de type « 2D » à la surface. À partir du point C', le signal du phosphore haute énergie n'augmente que très légèrement en fonction de la charge.

Nous nous sommes ensuite intéressés à l'évolution des rapports atomiques entre les atomes composants le film, et entre les atomes de N et P^{133} et les atomes de la matrice. Les résultats de cette étude sont présentés dans la figure 16.

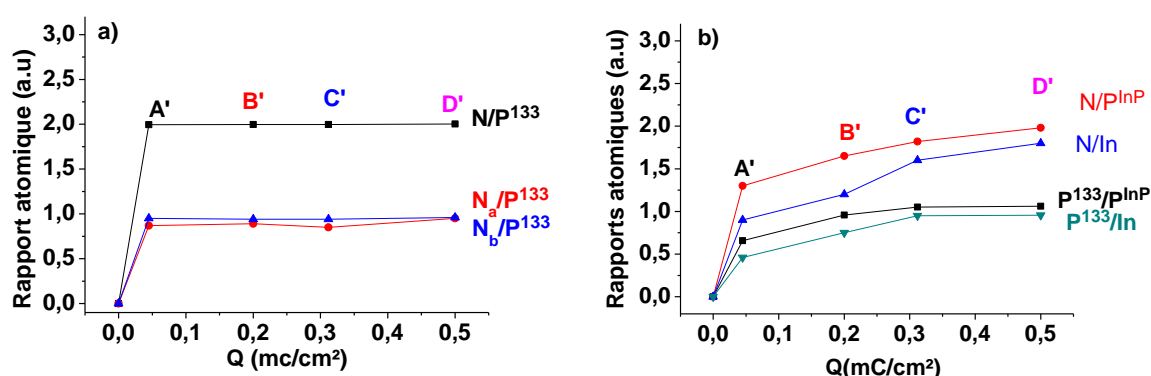


Figure 16 : Evolution des rapports atomiques entre les différents atomes composants le film (a) et entre les atomes composants le film et ceux de la matrice (b) obtenus par les analyses XPS en fonction de la charge. Les points A', B', C', D', représentent les différents points d'arrêt du chronopotentiogramme sur « 10^{18} ». Milieu : acide, $\text{pH} = 1$; $[\text{NH}_4\text{Br}] = 0,1 \text{ M}$; réf : SRE. $T = -55^\circ\text{C}$.

L'évolution des rapports atomiques entre les atomes composants le film (fig.16.a) montre que le rapport N/P^{133} reste globalement constant malgré une augmentation de la charge. En effet, ce rapport est égal à deux même si la surface n'est pas entièrement recouverte par le film (point A'). L'analyse de la variation des rapports N^a/P^{133} et N^b/P^{133} révèle une certaine constance des valeurs de ces derniers pour des charges comprises entre 0 et $0,5 \text{ mC/cm}^2$. Ces dernières se situent respectivement aux alentours de 0,9 pour le premier (N^a/P^{133}) et de 1 pour le 2^{ème} (N^b/P^{133}). La figure 16.b montre l'évolution des rapports N/P^{InP} , N/In , P^{133}/P^{InP} et P^{133}/In en fonction de la charge. Ces rapports augmentent avec la charge. Ce comportement pourrait signifier que le squelette du film, du moins ses deux azotes et le phosphore haute énergie, soient liés au réseau au cours du traitement anodique. Ces évolutions

distinctes peuvent suggérer que les deux types d'azote comme le phosphore à haute énergie orchestreraient ensemble la structuration du film. Ces trois éléments pourraient initialiser la première brique de germination du film en surface.

Cependant, la variation des rapports P^{133}/P^{InP} , et P^{133}/In semblent se stabiliser aux alentours $0,31 \text{ mC/cm}^2$. La stabilisation de ces rapports (dans le domaine de charge compris entre $0,25 \text{ mC/cm}^2$ et $0,5 \text{ mC/cm}^2$) suggère que la charge minimum nécessaire pour la formation d'un film couvrant sur InP en mode galvanostatique se situe entre $0,25 \text{ mC/cm}^2$ et $0,31 \text{ mC/cm}^2$. Cette hypothèse est confirmée par l'étude du vieillissement à l'air d'échantillons traités ($Q = 0,5 \text{ mC/cm}^2$). En effet, le spectre haute résolution de l' In_{3d} des électrodes traités, restés 2 ans en contact avec l'air ne présente pas de pic haute énergie (fig.11.d).

L'analyse par ARXPS (Angle Resolved XPS) d'une électrode traitée révèle que les atomes N^b dont l'environnement pourrait être du type « H_2N^b-P » ne se situent pas sur le plan de la surface de InP. Les atomes N^a dont l'environnement pourrait être du type « $P-N^a=P$ » se trouvent quant eux dans le même plan que la surface InP (fig.17) [32].

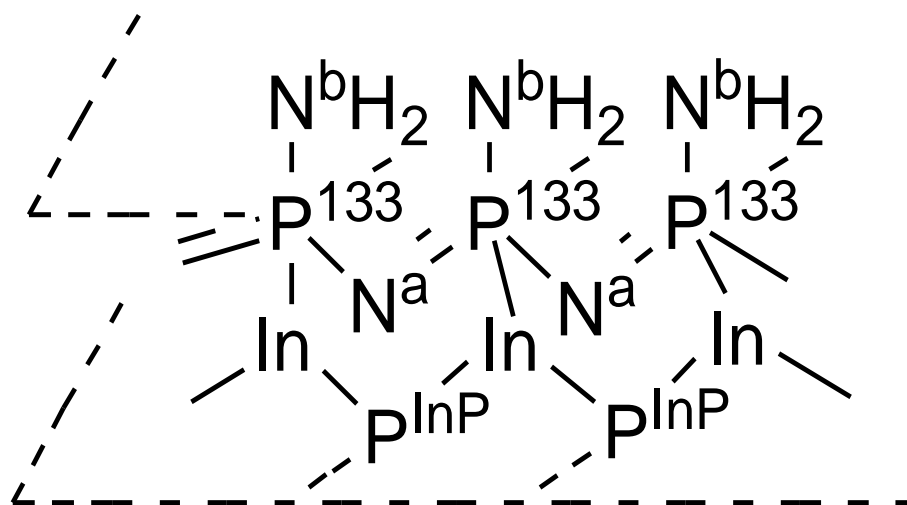


Figure 17 : représentation 2D d'une surface InP-n « 10^{18} » après traitement anodique.

Cette étude a donc permis de supposer que la formation du film à la surface de l'électrode s'effectue en deux étapes :

- La première est une étape de nucléation durant laquelle l'intégration des deux azotes dans le réseau et la transformation des phosphores d'extrême surface du semiconducteur en phosphore de matrice s'effectuent en même temps.
- La seconde étape se résume à une croissance « 2D » des zones de nucléations.

Le mécanisme de formation du film de polyphosphazène à la surface de InP-n est probablement du type « nucléation - croissance ».

2) Corrélation entre la charge minimum expérimentale et la charge théorique.

Dans cette sous partie nous allons nous baser sur les résultats des analyses XPS obtenues sur des échantillons ayant subi un traitement galvanostatique ($J = 0,71 \mu\text{A}/\text{cm}^2$), pour essayer de déterminer le nombre de porteurs libres (h^+) mis en jeu lors de la formation du film. Le but de cette étude est d'établir une corrélation entre la charge minimum déterminée en mode galvanostatique (chronopotentiométrie) et le nombre de monocouches de InP impliquées dans la formation du film. Pour y parvenir, nous avons effectué des simulations afin de déterminer le nombre de couches de InP (100) susceptibles d'être modifiées au cours de l'anodisation, en tenant compte de la charge et le nombre de trous impliqués dans la réaction de formation du film.

L'utilisation de la loi de Faraday explicitée en fonction de la charge mise en jeu lors de l'anodisation permet d'estimer le nombre de monocouches de InP intervenant dans le processus de formation du film. À ce stade de l'étude, nous ne connaissons pas le nombre de trous impliqués dans la formation du film.

Nous allons donc utiliser la formule ci-dessous donnant le nombre de monocouche en fonction de différents paramètres.

$$N_{mc} = \frac{Q \times N_a}{F \times n_h \times \delta} \quad (1)$$

Avec :

N_{mc} : nombre de monocouches de InP consommées durant l'anodisation.

Q : charge coulométrique imposée en mC/cm^2 .

n_h : nombre de trous impliqués dans le mécanisme de formation du film.

δ : densité surfacique de molécules de InP = $5,85 \times 10^{14}$ molécules/ cm^2 .

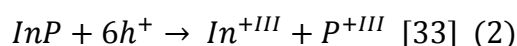
F : constante de Faraday = $96500 \text{ C}/\text{mol}$.

N_a : Nombre d'Avogadro ($6,02 \times 10^{23}$ atomes/mol).

Nombres de trous utilisés dans la formation du film : n_h	Nombres de monocouches pour différents Q : N_{mc}			
	Q = 0,045mC/cm ²	Q = 0,2mC/cm ²	Q = 0,31mC/cm ²	Q = 0,5mC/cm ²
1	0,48	2,15	3,356	5,378
2	0,24	1,08	1,678	2,689
3	0,16	0,72	1,119	1,793
4	0,12	0,538	0,839	1,344
5	0,097	0,43	0,671	1,076
6	0,08	0,359	0,559	0,896

Tableau 2 : Nombre de monocouches de InP impliquées dans la formation du film à la surface de InP, pour une charge anodique et le nombre de trous utilisés à partir de l'équation (1).

La constance de la valeur du rapport In/P^{InP} avant et après traitement couplée à l'apparition d'un pic haute énergie sur le spectre du phosphore 2p suggère que la liaison In-P est « brisée » durant l'anodisation de InP, ce processus est connu sous le nom de phénomène de dissolution. Il est important de préciser ici que pour une dissolution totale de InP dans l'ammoniac liquide ($-55^{\circ}C$) 6 trous sont nécessaires, selon l'équation réactionnelle ci-dessous :



L'analyse du tableau 2 permet de constater que pour des charges comprises entre 0,2 mC/cm² et 0,3mC/cm² (domaine de charge où les rapports P^{113}/P^{InP} , et $(N+P^{133})/(In+P^{InP})$ se stabilisent), le taux de couverture total obtenu pour un nombre de trous égal à 6 (nombre de trous impliqués dans la dissolution totale de InP) se situe entre 0,36 et 0,56. Le taux de couverture étant inférieur à 1, cela nous permet de déduire que le nombre de trous impliqués dans la formation du film est inférieur à 6. Ce résultat suggère que la formation du film ne nécessite pas une dissolution totale de InP

L'étude de la stabilité à l'air des électrodes ayant subi une charge anodique de 0,5mC/cm² révèle une absence d'oxyde sur le spectre de l'indium (voir figure 11.c), confirmant ainsi un taux de couverture du film égal à 1. Or le suivi des rapports atomiques

(P^{113}/P^{InP} , et $(N+P^{133})/(In+P^{InP})$) étudié dans le chapitre 2 montre une stabilité de ces derniers à partir de la charge $0,31\text{mC/cm}^2$. Ces résultats couplés aux résultats présents dans le tableau 2, permettent de supposer que pour la formation d'une monocouche de film de phosphazène, le nombre de trous nécessaires est compris entre 2 et 3.

3) Évolution des niveaux de cœur XPS des surfaces de InP nitrurées pour des charges supérieures à la charge minimum.

L'étude effectuée sur les électrodes faiblement dopées « 10^{15} » présentée dans le chapitre 2 montre que les valeurs des rapports atomiques après la vague anodique ($Q > 10\text{mC/cm}^2$) sont très proches de celles calculées après l'analyse XPS d'un échantillon InP-n « 10^{18} » ayant subi un traitement anodique. Après le phénomène de passivation (vague anodique), les rapports atomiques se stabilisent et ce malgré l'apparition d'un photocourant stationnaire. Ce comportement unique nous a permis de supposer que le film induit un transfert de charge différent de celui décrit dans les travaux de O.Seitz et A.Eb [16,34]. Cette étude a pour but de déterminer si il existe un lien entre le changement de la réponse électrochimique observé sur une électrode InP-n « 10^{15} » durant l'anodisation et l'allure du signal des spectres haute résolution des atomes présents à la surface de InP après la formation du film.

Durant cette sous partie nous allons étudier l'évolution des spectres haute résolution des atomes présents à la surface de InP en fonction de la charge appliquée et de l'allure de la réponse électrochimique.

Pour mener à bien cette étude nous avons choisi d'analyser trois échantillons à différents stades des traitements électrochimiques. La figure 17 montre les différents traitements anodiques effectués sur chacune des électrodes « 10^{15} ».

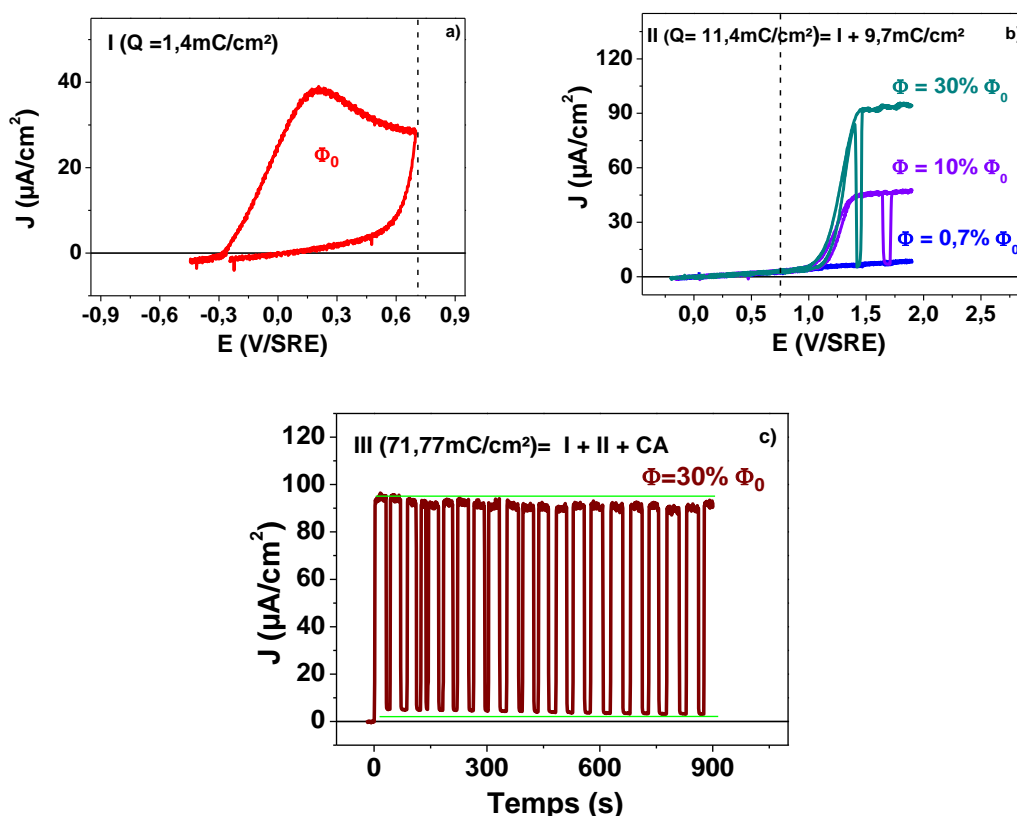


Figure 18 : Les différents traitements anodiques réalisés sur « 10^{15} » dans l'ammoniac liquide (-55°C) (a) vague anodique sous éclairement maximal (Φ_0) faite dans la zone de faible polarisation ($E < 1\text{V/SRE}$) : stade I, (b) vague anodique sous plusieurs flux ($0,7\% \Phi_0$, $10\% \Phi_0$, $30\% \Phi_0$) faite dans la zone forte polarisation ($E > 1\text{V/SRE}$) : stade II, et (c) chronoampérométrie ($E_{\text{imposé}} = +1,6\text{V/SRE}$) sous faible flux ($30\% \Phi_0$) : stade III.

La figure 18.a montre la première étape du comportement anodique sous éclairement à flux maximal (Φ_0) d'un échantillon InP-n « 10^{15} » lorsque l'on applique sur ce dernier un potentiel compris entre E_{ocp} et $+0,7\text{V/SRE}$ (zone de passivation). Cette première étape d'analyse est appelée stade I. Le stade II décrit par la figure 18.b correspond à la réponse électrochimique effectuée sur une électrode ayant subi dans un premier temps la vague anodique (fig.18.a), puis une polarisation jusqu'à $+1,8\text{V/SRE}$. Cependant, contrairement à l'expérimentation faite sur l'échantillon décrivant le stade I nous avons introduit des filtres optiques pour favoriser le contrôle des charges photogénérées. Le dernier stade présenté sur la figure 18.c (stade III) montre la réponse électrochimique sous éclairement d'un échantillon sur lequel nous avons effectué au préalable les deux premiers traitements décrits précédemment. Ensuite, nous avons étudié la stabilité électrochimique du film sous flux de

photons. La chronoampérométrie se révèle être la méthode électrochimique adaptée pour cette étude de stabilité, le potentiel imposé est de + 1,6V/SRE. Un filtre a été introduit pour atténuer le flux de photons incidents. Les trois échantillons ont ensuite été analysés par XPS. La comparaison des spectres haute résolution des atomes présents à la surface de ces trois échantillons sont représentés sur la figure 19. Tout comme précédemment, nous avons normalisé les spectres des trois échantillons par rapport aux atomes composants la matrice de l'électrode, c'est-à-dire que nous avons égalisé les intensités de P^{InP} et In.

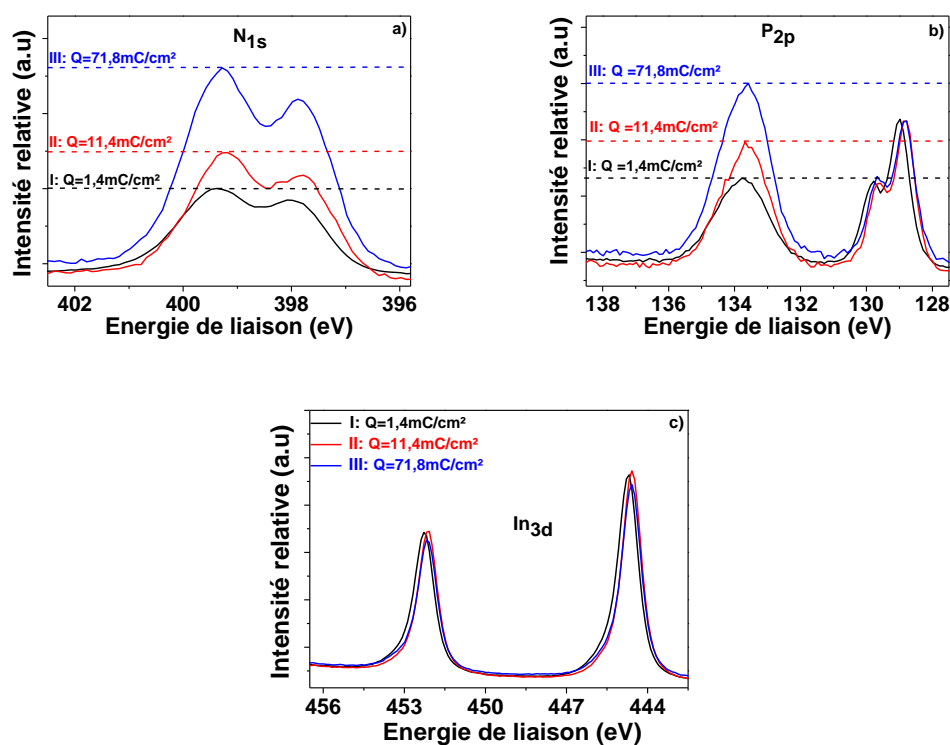


Figure 19 : Spectres XPS des différents atomes situés à la surface des trois échantillons sur « 10^{15} » à différents stades du traitement anodique. Avec stade I : vague anodique sous éclairement maximal (Φ_0) ($E < 1V/SRE$), stade II : après vagues anodiques sous plusieurs flux (0,7% Φ_0 , 10% Φ_0 , 30% Φ_0) ($E > 1V/SRE$), et stade III : après chronoampérométrie ($E_{imposé} = +1,6V/SRE$) sous faible flux (30% Φ_0).

Le signal d'indium après anodisation reste similaire à celui d'un échantillon non traitée, confirmant ainsi l'absence de ce dernier dans la composition du film, et ce même pour des charges très élevées (fig.19.c). La figure 19.a montre une indépendance de l'allure spectrale du signal de l'azote avec la réponse électrochimique. Cependant, nous observons une augmentation de l'aire relative du signal de l'atome d'azote en fonction de la charge imposée. Le pourcentage d'azote présent à la surface de InP n'est quant à lui pas directement

proportionnel à la charge. En effet, pour une charge de 71,8 mC/cm² (voir figure 18.c), la quantité d'azote présente à la surface est 1,4 fois supérieure à celle obtenue pour une charge de 1,4 mC/cm² (voir figure 18.a). L'intensité du signal du phosphore haute énergie (P¹³³) augmente aussi avec la charge (voir figure 19.b). Cependant cette croissance est moins importante que celle observée sur l'azote. En effet, l'intensité de P¹³³ de la charge la plus grande (Q = 71,8 mC/cm²) n'est que 1,1 fois supérieure à celle de la charge la plus basse (Q = 1,4 mC/cm²). Il semblerait donc que le phosphore P¹³³ soit légèrement moins sensible à la charge appliquée que l'azote. La différence notée sur l'évolution du pourcentage atomique de N et P¹³³ en fonction de la charge par la présence de la réaction annexe présente aux stades II et III.

La structure de l'azote est conservée, et ce malgré une charge appliquée 50 fois plus grande que celle décrivant la vague anodique (stade I). Le signal de l'indium quant à lui ne semble pas être réellement affecté par la quantité de charge, il est donc fort probable que la matrice ne soit pas affectée par la forte augmentation de la charge appliquée à l'interface InP/film.

En conclusion, l'allure des spectres haute résolution des atomes composants le film (N et P¹³³) ne semble pas être dépendante de la charge imposée, cependant l'intensité du signal de ces derniers est quant à lui très lié à la charge. Ce lien se traduit par une augmentation du pourcentage atomique de N et P¹³³ à la surface avec la charge, montrant dans ce cas un épaissement du film entre le stade II et III. L'autre résultat majeur noté ici est une absence de relation entre la réponse électrochimique et la structure du film. En effet, l'allure du signal spectral des atomes présents à la surface de InP n'est aucunement modifiée, et ce malgré un changement de la réponse électrochimique. Dans la sous partie précédente nous avons montré que la charge minimum nécessaire pour la nitruration d'une surface de InP « 10¹⁸ » se situe entre 0,2 mC/cm² et 0,3 mC/cm². Les résultats présents sur le tableau 2, ont permis de supposer que le nombre de trous impliqué dans la formation d'une molécule de phosphazène sur une molécule de InP se situe entre 2 et 3. La réponse électrochimique particulière, couplée au maintien de la double structure de l'azote, et à la stabilisation des rapports atomiques de surface après le traitement anodique, ont permis de mettre en évidence la stabilité électrochimique du film. La légère augmentation du pourcentage atomique de l'azote et de phosphore haute énergie pour des charges élevées (stades II et III), peut s'expliquer par une probable amorce de la polymérisation du film.

Durant ce chapitre, nous avons donc pu montrer l'originalité de la méthode de nitruration d'une surface de InP par voie électrochimique. En effet, les analyses XPS montrent

une reproductibilité de la double structure de l'azote, caractéristique de la présence de deux environnements distincts, traduisant ainsi un mécanisme unique de formation du film. L'allure du signal d'azote couplée à l'apparition d'un pic haute énergie sur le spectre du phosphore et surtout l'absence de modification du signal de l'indium sont caractéristiques d'un film de type phosphazène. La réponse XPS des différents échantillons traités est indépendante de la procédure d'anodisation (méthode électrochimique utilisée, taux et nature du dopage...). Cette reproductibilité montre que la formation du film est indépendante du pH, de la quantité de dopants et du type de dopage, confirmant l'absence d'implication du sel de fond et des impuretés dopantes dans la formation de ce dernier. Ce résultat majeur permet d'écarter l'hypothèse d'une précipitation du film de phosphazène sur la surface de InP, provenant d'une réaction entre les phosphores de InP (après une dissolution totale) et les molécules de NH_3 *liq.* Il semble que seul les trous (h^+) et le solvant soit impliqués dans le processus de modification de la surface de InP par voie électrochimique. L'étude de la variation de l'allure des spectres atomiques présent à la surface d'une électrode traitée a permis de supposer que le mécanisme de formation du film de polyphosphazène à la surface de InP-n est probablement du type « nucléation - croissance ». Nous avons réussi à mettre en évidence le rôle protecteur du film à l'oxydation à l'air, démontrant par la même occasion son caractère passivant. Le couplage des analyses XPS avec la formation du film par le mode galvanostatique, révèle que l'épaisseur du film est très probablement une monocouche. Le nombre de trous impliqué dans la réaction de formation d'un film de polyphosphazène sur InP est compris entre 2 et 3 trous. Une stabilité électrochimique a également été mise en exergue. En effet, malgré une légère augmentation des signaux de l'azote (N) et du phosphore haute énergie (P^{133}) en fonction de la charge imposée, leur structure ne semble pas avoir été modifiée. À partir d'une certaine charge et selon la méthode utilisée, la réponse spectrale des atomes et les rapports atomiques deviennent indépendants de la charge anodique appliquée (chapitre 2), révélant ainsi la présence d'une réaction électrochimique annexe à la formation du film. Dans le cas présent cette dernière peut correspondre soit à l'oxydation de NH_3 en N_2 , soit à l'établissement après la formation du film d'un régime stationnaire de dissolution / formation du film.

Références :

- [1] Pan, J. S.; Wee, a T. S.; Huan, C. H. a; Tan, H. S.; Tan, K. L. *J. Phys. D. Appl. Phys.* **1996**, 29, 2997–3002.
- [2] Hecht, J.-D.; Frost, F.; Sidorenko, A.; Hirsch, D.; Neumann, H.; Schindler, A.; Krasnikow, S.; Zhang, L.; Chassé, T. *Solid. State. Electron.* **2003**, 47, 413–418.
- [3] Hecht, J.-D.; Frost, F.; Chassé, T.; Hirsch, D.; Neumann, H.; Schindler, A.; Bigl, F. *Appl. Surf. Sci.* **2001**, 179, 196–202.
- [4] Kamimura, K.; Takase, Y.; Onuma, Y.; Kunioka, A. *Appl. Surf. Sci.* **1989**, 41-42, 443–446.
- [5] Ould-Metidji, Y.; Bideux, L.; Matolin, V.; Gruzza, B.; Robert, C. *Vacuum* **2001**, 63, 229–232.
- [6] thèse de Mattieu Petit “Etude par spectroscopies électroniques de la nitruration du phosphore d’indium,” 2004.
- [7] Soukiassian, P.; Starnberg, H. I.; Kendelewicz, T. *Appl. Surf. Sci.* **1992**, 56-58, 772–776.
- [8] Simon, N.; Gérard, I.; Vigneron, J.; Etcheberry, A. *Thin Solid Films* **2001**, 400, 134–138.
- [9] Simon, N.; Quach, N. C.; Gonçalves, a. M.; Etcheberry, A. *J. Electrochem. Soc.* **2007**, 154, H340.
- [10] Gonçalves, a.-M.; Seitz, O.; Mathieu, C.; Herlem, M.; Etcheberry, A. *Electrochem. commun.* **2008**, 10, 225–228.
- [11] Gonçalves, A.-M.; Mézailles, N.; Mathieu, C.; Le Floch, P.; Etcheberry, A. *Chem. Mater.* **2010**, 22, 3114–3120.
- [12] Gonçalves, A.-M.; Simon, N.; Mathieu, C.; Etcheberry, A. *Comptes Rendus Chim.* **2008**, 11, 1037–1042.
- [13] Bergignat, E.; Hollinger, G.; Robach, Y. *Surf. Sci.* **1987**, 189-190, 353–361.
- [14] Marchand, R.; Agliz, D.; Boukbir, L.; Quemerais, A. *J. Non. Cryst. Solids* **1988**, 103, 35–44.
- [15] Fleutot, B.; Pecquenard, B.; Le Cras, F.; Delis, B.; Martinez, H.; Dupont, L.; Guy-Bouyssou, D. *J. Power Sources* **2011**, 196, 10289–10296.
- [16] Thèse de doctorat de Seitz, O. “Comportement anodique des semiconducteurs III-V dans l’ammoniac liquide,” Versailles Saint-Quentin-en-Yvelines, 2004.

- [17] Gonçalves, a.-M.; Njel, C.; Mathieu, C.; Aureau, D.; Etcheberry, a. *Thin Solid Films* **2013**, 538, 21–24.
- [18] Njel, C.; Goncalves, A.-M.; Aureau, D.; Mercier, D.; Etcheberry, A. *ECS Trans.* **2013**, 53, 93–98.
- [19] Pels, J. R.; Kapteijn, F.; Moulijn, J. A.; Zhu, Q.; Thomas, K. M. *Carbon N. Y.* **1995**, 33, 1641–1653.
- [20] Maldonado, S.; Morin, S.; Stevenson, K. J. *Carbon N. Y.* **2006**, 44, 1429–1437.
- [21] Akane, T.; Sugioka, K.; Midorikawa, K.; Dubowski, J. J.; Aoki, N.; Toyoda, K. *J. Appl. Phys.* **2001**, 90, 5851.
- [22] Suzuki, Y.; Kumano, H.; Tomota, W.; Sanada, N.; Fukuda, Y. *Appl. Surf. Sci.* **2000**, 162-163, 172–177.
- [23] Fleutot, B.; Pecquenard, B.; Martinez, H.; Letellier, M.; Levasseur, A. *Solid State Ionics* **2011**, 186, 29–36.
- [24] Simon, N.; Santinacci, L.; Decorse-Pascanut, C.; Jaskierowicz, S.; Etcheberry, A. *Comptes Rendus Chim.* **2008**, 11, 1030–1036.
- [25] Gonçalves, a.-M.; Njel, C.; Mathieu, C.; Aureau, D.; Etcheberry, A. *Thin Solid Films* **2013**, 538, 21–24.
- [26] Hollinger, G. *J. Vac. Sci. Technol. A Vacuum, Surfaces, Film.* **1985**, 3, 2082.
- [27] Waldrop, J. R. *Appl. Phys. Lett.* **1983**, 42, 454.
- [28] Hollinger, G.; Gallet, D.; Gendry, M.; Besland, M. P.; Joseph, J. *Appl. Phys. Lett.* **1991**, 59, 1617.
- [29] thèse de doctorat de Ngoc-Chang QUACH-VU “Croissance et Caractérisation D’Oxydes Minces Photogénérés Electrochimiquement sur n-InP,” Université de Versailles Saint-Quentin-En-Yvelines, 2005.
- [30] Muñoz, F. *J. Non. Cryst. Solids* **2003**, 324, 142–149.
- [31] Wang, B.; Kwak, B. S.; Sales, B. C.; Bates, J. B. **2008**, 183, 297–306.
- [32] Gonçalves, a.-M.; Bouttemy, M.; El Ali, O.; Eb, A.; Mathieu, C.; Vigneron, J.; Etcheberry, A.; White, R.; Mack, P. *Surf. Interface Anal.* **2010**, 42, 775–778.
- [33] Gonçalves, A.; Santinacci, L.; Eb, A.; David, C.; Mathieu, C.; Herlem, M.; Etcheberry, A. *New porosification of n-InP and n-GaAs in acidic liquid ammonia at 223 K: unusual morphologies associated to distinguished electrochemical behaviours*; Vol. 204, p. 1286–1291.

- [34] Eb, A.; Gonçalves, A.-M.; Santinacci, L.; Mathieu, C.; Etcheberry, A. *Comptes Rendus Chim.* **2008**, *11*, 1023–1029.

Etude du comportement électrochimique
de l'interface InP / film / NH₃ *liq* :
de

Nous avons étudié dans le chapitre 2 différentes méthodes électrochimiques conduisant à la formation d'un film passivant à la surface de InP dans l'ammoniac liquide (-55°C). La croissance du film sur le semiconducteur est obtenue quelle que soit la technique électrochimique utilisée (voltammétrie cyclique, chronopotentiométrie, et chronoampérométrie). La caractérisation *ex situ* faite par XPS de la surface traitée a permis de déterminer la composition chimique du film formé. L'absence de modification du spectre de l'indium couplée à la présence d'azote et d'un pic haute énergie sur le spectre du phosphore P_{2p} (P¹³³) sont autant de résultats, qui ont conduit à confirmer la formation d'un film couvrant de type « polyphosphazène » sur InP (chapitre 2 et 3). L'étude de la stabilité à l'air du film par XPS a révélé les propriétés protectrices de ce dernier, faisant de cette électrode traitée une excellente candidate pour de nouveaux dispositifs (optoélectroniques et/ou microélectronique) à base de InP. La mesure de capacité $C = f(E)$ est une technique électrochimique *in situ* non destructrice permettant d'étudier l'interface SC/film/électrolyte. Cette approche électrochimique permet de suivre la distribution de charge à l'interface au cours d'une polarisation. De nombreux travaux sur les mesures de capacité de l'interface InP/oxyde/électrolyte ont été effectués au sein de l'équipe [1–4]. En effet, l'anodisation d'un échantillon de InP en milieu aqueux à pH = 9, engendre la formation d'un film de type InPO₄. Le couplage des mesures de photocourants transitoires et des mesures de capacité a montré que la présence du film « d'oxyde » à l'interface induit à la fois une surtension négative et positive. Ce type de comportement, permet au film de jouer le rôle de barrière électrique aux transferts d'électron de la bande de conduction et aux transferts de trou de la bande de valence. En revanche, très peu de caractérisations de mesures de capacité de l'interface InP/film/NH₃ liq ont été faites. Les tous premiers essais ont été obtenus durant la thèse de O.El Ali [5]. Les caractérisations de l'interface InP/film/électrolyte ont principalement été faites en milieu aqueux, révélant la stabilité chimique et électrochimique du film [5].

Les mesures de capacité présentées durant ce chapitre sont faites à fréquence fixe ($\nu = 1030\text{Hz}$) sur un domaine de potentiel sans courant (régime de déplétion). La stabilité de l'interface InP/NH₃ liq, est vérifiée, permettant ainsi l'accès au potentiel de bandes plates (E_{bp}) et la prévision des réactions de transfert de charges à l'interface. La jonction InP/film/NH₃ liq est également étudiée dans ce chapitre. La comparaison des jonctions InP/film/NH₃ liq et InP/NH₃ liq, offre des éléments indispensables à la compréhension de l'influence du film sur la distribution de charge à l'interface. Un couplage de mesures capacitives (*in situ*) avec les résultats XPS (*ex situ*) est également fait dans ce chapitre. L'objectif est d'établir une corrélation entre l'évolution de la composition chimique de InP

traité et la distribution de charge à l'interface. Par la suite, la stabilité de l'électrode traitée est aussi étudiée dans un milieu différent de NH₃ liq ([H₂SO₄] = 0,5M) en utilisant les outils d'analyse électrochimique ($C = f(E)$, $C^{-2} = f(E)$, et $J = f(E)$). Des informations sur la stabilité chimique du film sont révélées. Pour compléter ce chapitre, les réponses électrochimiques de l'électrode traitée sont analysées à travers d'autres paramètres, à savoir le photopotentiel, et la stabilité du photocourant.

I Modifications des réponses capacitives de l'interface modifiée.

1) Réponses capacitives d'une électrode de InP non traitée.

Lorsqu'un semiconducteur (SC) et un électrolyte sont mis en contact, cela génère une égalisation des niveaux de Fermi (système SC / électrolyte à l'équilibre), qui se traduit par un déplacement des électrons de la phase ayant l'énergie de Fermi la plus élevée vers la plus faible. Une séparation de charges de signe contraire apparaît, entraînant la formation de couches ou de plans chargés de part et d'autre de l'interface. Généralement, la quantité de dopants présente dans le semiconducteur est beaucoup plus faible que celle présente dans l'électrolyte dont la concentration en sel de fond (ici NH₄Br) est égale à 0,1M. En effet, deux taux dopages de InP sont étudiés, dont les ordres de grandeurs sont : $N_d = 10^{15}$ atomes/cm³ et 10^{18} atomes/cm³. En ce qui concerne l'électrolyte, NH₄Br est additionné avec une concentration de 0,1M [6]. C'est un sel parfaitement soluble dans NH₃ liq, dont on peut déduire sa force ionique de 0,1M soit $6,02 \times 10^{19}$ molécules/cm³ dans l'électrolyte.

L'interface SC / électrolyte peut être séparée en trois zones bien distinctes caractéristiques :

- La zone de charge d'espace du semiconducteur (ZCE) est constituée d'impuretés dopantes ionisées fixes (charge présente à la surface du semiconducteur) et de charges mobiles (e^- (électron) et h^+ (trous)). Selon le taux de dopage, cette dernière peut s'étendre sur plusieurs microns (chapitre 2).
- La zone ou région de Helmholtz (RH) sépare la surface du semiconducteur et la couche d'ions solvatés la plus proche, cette dernière est délimitée par deux plans chargés, l'un situé près de la surface du semiconducteur (PIH) Dans ce plan se

trouvent les charges dues à l'adsorption spécifique d'ions de la solution, à des états de surface ou à des dipôles du solvant. L'autre plan chargé se situe dans la solution et correspond à la surface de moindre approche des ions solvatés à la surface (PEH). L'épaisseur (d_H) de cette région s'étend sur quelques angströms.

- La zone ou la région de Gouy-Chapman (RGC) commence à partir de la PEH et s'étend vers la solution. Cette zone est chargée à cause d'un excès d'ions en solution, assurant ainsi la condition d'électroneutralité. Pour des concentrations en sel de fond proche de 0,1M, l'épaisseur de cette région se confond avec le PEH.

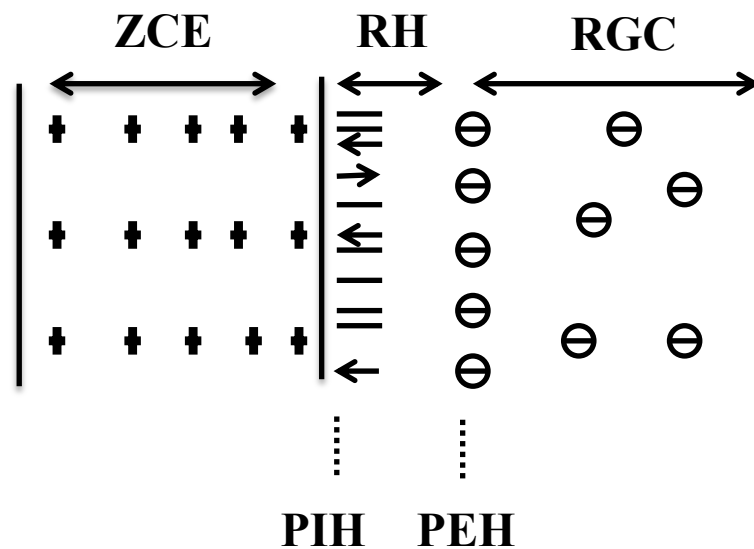


Figure 1 : Représentation schématique des différentes zones caractéristiques de l'interface SC/électrolyte [6].

Dans le cas où la quantité d'états en surfaces est négligeable, en absence d'adsorption, de transfert de charges rapide et d'une surface du matériau non dégénérée [7,8], la position des bords de bandes en surface est bien définie. Le potentiel de bandes plates (E_{bp}) est fixe, en effet, la chute de potentiel entre le sein du semiconducteur (SC) et l'électrolyte (fig. 2) s'écrit :

$$\Delta E = \Delta E_{sc} + \Delta E_H = E - E_{bp} + \Delta E_H \quad (1)$$

Avec :

ΔE : variation de potentiel à l'interface semiconducteur / électrolyte

E: potentiel appliqué au semiconducteur

E_{bp} : potentiel de bandes plates

ΔE_H : chute de potentiel dans la couche de Helmholtz.

Au potentiel de bandes plates on a donc : E = E_{bp}

$$\Delta E (E_{bp}) = \Delta E_H \quad (2)$$

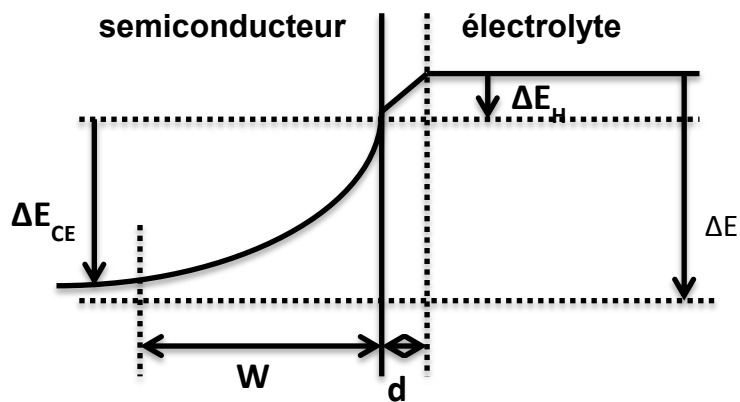


Figure 2 : Représentation schématisée de la distribution du potentiel à l'interface semiconducteur/électrolyte.

Dans les conditions de potentiels de bandes plates, la position énergétique des bandes en surface (mesurée par rapport à la référence de la solution) est régit par la chute de potentiel dans la couche de Helmholtz (relation (2)). La relation (3) lie la charge présente dans la région de Helmholtz (RH) avec la chute de potentiel :

$$\Delta E_H = \frac{Q_s + Q_H}{C_H} \quad (3)$$

Q_H et Q_s correspondent respectivement à la charge présente au niveau du plan externe de Helmholtz (PEH) et à la charge de surface. Q_H est généralement négligeable devant Q_s. La charge Q_s dépend de l'adsorption d'ions provenant de la solution. Les charges

provenant des états en surface, ou encore de l'accumulation de charges en surface, peuvent entraîner une modification de la position énergétique des bandes. Ce phénomène peut conduire à un glissement des bords de bandes en surface.

L'adsorption d'ions de la solution à la surface du semiconducteur, entraîne la chute de potentiel dans la région de Helmholtz qui s'exprime sous la forme suivante :

$$\Delta E_H = \Delta E_{ad} = \frac{Q_{ad}}{C_H} \quad (4)$$

Q_{ad} étant la charge totale adsorbée.

La variation du potentiel de bandes plates (E_{bp}) en fonction de la concentration (C) d'ions adsorbés est obtenue grâce à la relation suivante [6] :

$$E_{bp} = \text{Constante} + \frac{2,3 RT}{F} \log C \quad (5)$$

Dans le cas d'une adsorption d'ion H⁺ ou OH⁻, la charge de surface résultante dépend de la proportion de ces ions en solution et donc du pH du milieu (le chapitre bibliographique).

En effet, d'après les relations (2) et (5), la chute de potentiel dans la couche de Helmholtz peut être reliée au pH par la relation suivante :

$$\Delta E_H = \text{Constante} - \frac{2,3 RT}{F} \text{pH} \quad (6)$$

Les équilibres acido-basiques qui existent entre la surface de InP et NH₃ liq, peuvent être étudiés expérimentalement grâce aux mesures de capacité interfaciale ($C = f(E)$) en fonction du pH. Les potentiels de bandes plates (E_{bp}) sont déduits de l'extrapolation des droites de Mott-Schottky ($C^{-2} = f(E)$) obtenue pour une valeur nulle de C^{-2} . L'ammoniac liquide est un solvant qui permet d'accéder à des pH extrêmes. Le domaine de pH de ce dernier s'étend sur 33 unités. Les variations expérimentales de E_{bp} par rapport au pH, s'alignent sur une droite adoptant un comportement Nernstien sur tout le domaine de pH. La pente expérimentale est de -44mV par unité de pH pour une température d'électrolyte de -50°C [9]. Ce résultat majeur, démontre que le support chimique de l'équilibre acido-basique est stable dans NH₃ liq. Des écarts vis-à-vis de ce comportement Nernstien sont observés si la surface est recouverte d'oxyde. Ces résultats sont remarquables aussi bien en

milieu aqueux que dans NH_3 liq. Dans ces conditions, sur une surface parfaitement désoxydée, nous sommes capables de travailler à pH constant. Le choix de travailler à pH = 1 ($[\text{NH}_4\text{Br}] = 0,1\text{M}$) permet d'atténuer les variations de pH au niveau de l'interface semiconducteur/ NH_3 liq. Ainsi, le potentiel de bandes plates (E_{bp}) est maintenu constant comme la chute de potentiel dans la région de Helmholtz (relation. 2).

Comme dit précédemment, la mesure de capacité (ou d'impédance) est une méthode courante pour déterminer le potentiel de bandes plates. Cette dernière consiste à mesurer la capacité interfaciale de la jonction (interface) semiconducteur / électrolyte à l'obscurité en fonction du potentiel imposé. La connaissance du potentiel de bandes plates (E_{bp}) à la jonction semiconducteur / électrolyte permet de prévoir la distribution des niveaux énergétiques du SC, d'envisager et/ou de définir les réactions de transfert de charges entre le SC et l'électrolyte.

La mesure d'impédance repose sur la validité de la relation de Mott-Schottky. En régime d'appauvrissement (chapitre bibliographique), nous supposons que la chute de potentiel s'effectue essentiellement dans le semiconducteur, la capacité interfaciale (C) est alors définie par la relation suivante :

$$C \approx C_{sc} = \frac{dQ_{sc}}{dE_{sc}} = \left(\frac{\epsilon_0 \epsilon q N_d}{2} \right)^{\frac{1}{2}} \left(E_{sc} - \frac{KT}{q} \right)^{-\frac{1}{2}} \quad (7)$$

En partant de la relation (7), on déduit la relation entre C_{sc}^{-2} et le potentiel appliqué E, cette dernière est également connue sous le nom de relation de Mott-Schottky :

$$C_{sc}^{-2} = \frac{2}{\epsilon_0 \epsilon q N_d} \left(E - E_{bp} - \frac{KT}{q} \right) \quad (8)$$

Avec :

$E_{sc} = E - E_{bp}$: Chute de potentiel au sein du semiconducteur.

E : Potentiel appliqué.

E_{bp} : Potentiel de bandes plates.

Le terme $\frac{KT}{q}$ vaut 18mV à -55°C dans NH_3 liq, celui-ci est donc négligeable devant les autres valeurs de potentiel.

ϵ_0 Permittivité du vide = $8,854 \times 10^{-14} \text{ F.cm}^{-1}$

ϵ : Constante diélectrique du semiconducteur par rapport ϵ_0 : 12,5

q : Charge d'un électron = $1,6 \times 10^{-19}$ C.

N_d : concentration de porteurs de charges majoritaires dans le semiconducteur.

La figure 3 représente l'allure expérimentale des courbes $C^{-2} = f(E)$ et $C = f(E)$ de deux échantillons InP-n désoxydés correspondant respectivement, à un échantillon fortement dopé (10^{18} atomes/cm³) (fig.3a), et un faiblement dopé (10^{15} atomes/cm³) (fig.3.b) dans l'ammoniac liquide (- 55°C). Les mesures d'impédance effectuées à l'obscurité sont réalisées dans la zone sans courant et à fréquence fixe ($\nu = 1030$ Hz). Par simplification d'écriture, les échantillons dont les ordres de grandeur des taux de dopages sont 10^{18} atomes/cm³ et 10^{15} atomes/cm³ vont respectivement être désignés par les termes « 10^{18} » et « 10^{15} » pour la suite de ce chapitre.

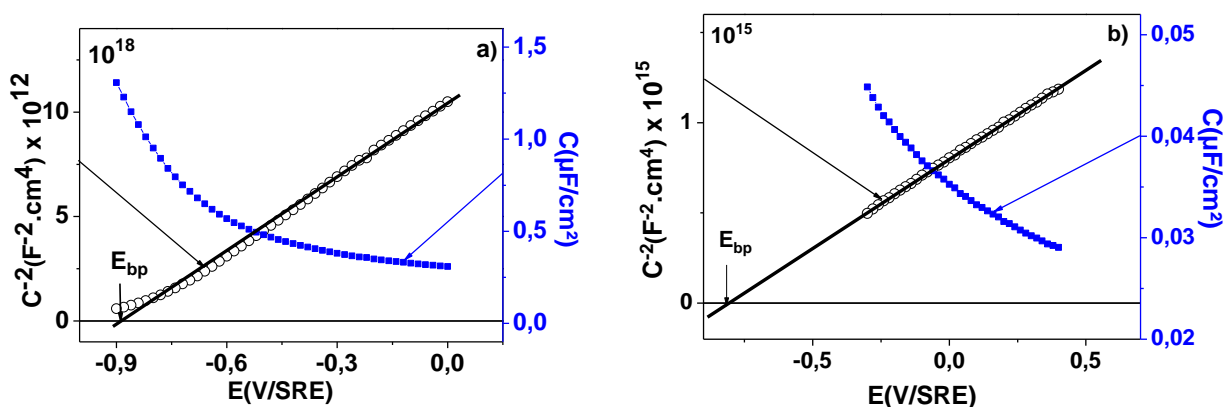


Figure 3 : Courbes $C^{-2} = f(E)$ (en noir), et $C = f(E)$ (en bleu) sur « 10^{18} » (a) et « 10^{15} » (b) dans NH₃ liq pour une fréquence de 1030Hz. Milieu : acide, pH = 1 ; [NH₄Br] = 0,1M ; réf : SRE. $T = - 55^{\circ}\text{C}$, à l'obscurité.

Le potentiel de bandes plates (E_{bp}) et la concentration de porteurs majoritaires (N_d) sont déterminés par la droite $C^{-2} = f(E)$:

- E_{bp} est obtenu expérimentalement par extrapolation de la droite de Mott-Schottky en $C^{-2} = 0$ sur l'axe des potentiels appliqués (E). En milieu NH₃ liq acide ([NH₄Br] = 0,1M), ce dernier est égale à - 0,90V/SRE (fig.3.a), pour une électrode « 10^{18} » et à - 0,82V/SRE pour un « 10^{15} » [9]. La différence de 80mV mesurée entre les deux potentiels E_{bp} est due à la position des énergies de Fermi, Dans le cas d'un « 10^{18} » le niveau de Fermi (E_f) se situe très près de la bande de conduction (BC), tellement près que ceux-ci sont supposés être confondus, alors que dans le cas d'un « 10^{15} », ces derniers sont assez éloignés.

- N_d est obtenu à partir de la pente de la droite Mott-Schottky. À partir de la valeur de ϵ et de la surface de InP-n, nous avons pu déterminer la concentration en porteurs majoritaires en fonction du taux de dopage. Ainsi, N_d est égale à $4,2 \times 10^{18}$ atomes/cm³ pour le « 10^{18} » (fig.3.a) et à $1,94 \times 10^{15}$ atomes/cm³ pour le « 10^{15} » (fig.3.b), ces valeurs sont proches de celle indiquées par le fabricant sur chacun des lots.

Dans la zone sans courant (régime d'appauvrissement $J < 1 \mu\text{A}/\text{cm}^2$), l'épaisseur de la zone de charge d'espace se comporte comme un condensateur avec une capacité notée C_{sc} . Nous observons pour une courbure de bandes $\Delta E (|E - E_{bp}|)$ égale à 0,5V, une C_{sc} respectivement égale à $0,42 \mu\text{F}/\text{cm}^2$ pour un « 10^{18} » (fig.3.a) et à $0,045 \mu\text{F}/\text{cm}^2$ pour un « 10^{15} » (fig.3.b). La droite de Mott-Schottky est obtenue suivant une bonne régression linéaire, signature d'une réponse électrochimique de l'interface InP/électrolyte idéale. L'ordre de grandeur des présentes capacités est proche de la valeur théorique calculée par la formule de Mott-Schottky (relation (6)). Ce constat confirme bien la dépendance de la capacité (C_{sc}) avec la concentration de dopants (N_d). Les mesures de capacité donnent des informations *in situ* sur l'interface InP/NH₃ liq, et sur la jonction InP / film / NH₃ liq après le traitement anodique. Le contrôle du pavage de la surface de InP par électrochimie permet de suivre l'évolution de la capacité interfaciale, durant le traitement anodique dans l'ammoniac liquide. Les variations de ce nouveau paramètre peuvent être significatives dans la compréhension de l'évolution de l'interface InP / film.

La figure 4 montre deux diagrammes radars, représentant la distribution du potentiel de bandes plates de différents échantillons de InP-n « 10^{18} » (fig.4.a) et « 10^{15} » (fig.4.b). La représentation circulaire des diagrammes radars, révèle le caractère reproductible des mesures $C^{-2} = f(E)$. La valeur moyenne de E_{bp} pour les électrodes « 10^{18} » se situe aux alentours de - 0,94V/SRE et au voisinage de - 0,82V/SRE pour les « 10^{15} ». Notons que la stabilité de l'interface InP / NH₃ liq, est démontrée par la reproductibilité des valeurs de E_{bp} et de la valeur de N_d . La mesure de E_{bp} dépend directement du potentiel dans la couche de Helmholtz (ΔE_H) (relation (2)). La reproductibilité des mesure de E_{bp} souligne la stabilité de l'équilibre acide-base à pH = 1 à l'interface InP—n (non traité)/NH₃ liq [9]. L'absence de variation significative de E_{bp} permet également de valider le procédé de désoxydation de surface de InP avant tout traitement anodique. Ce dernier a fait ses preuves au sein de l'équipe et consiste à un léger décapage mécano-chimique au MeOHBr (2% Br₂), suivi de deux minutes de trempage de la surface dans une solution de HCl (2M), et d'un rinçage à l'eau Milli-Q.

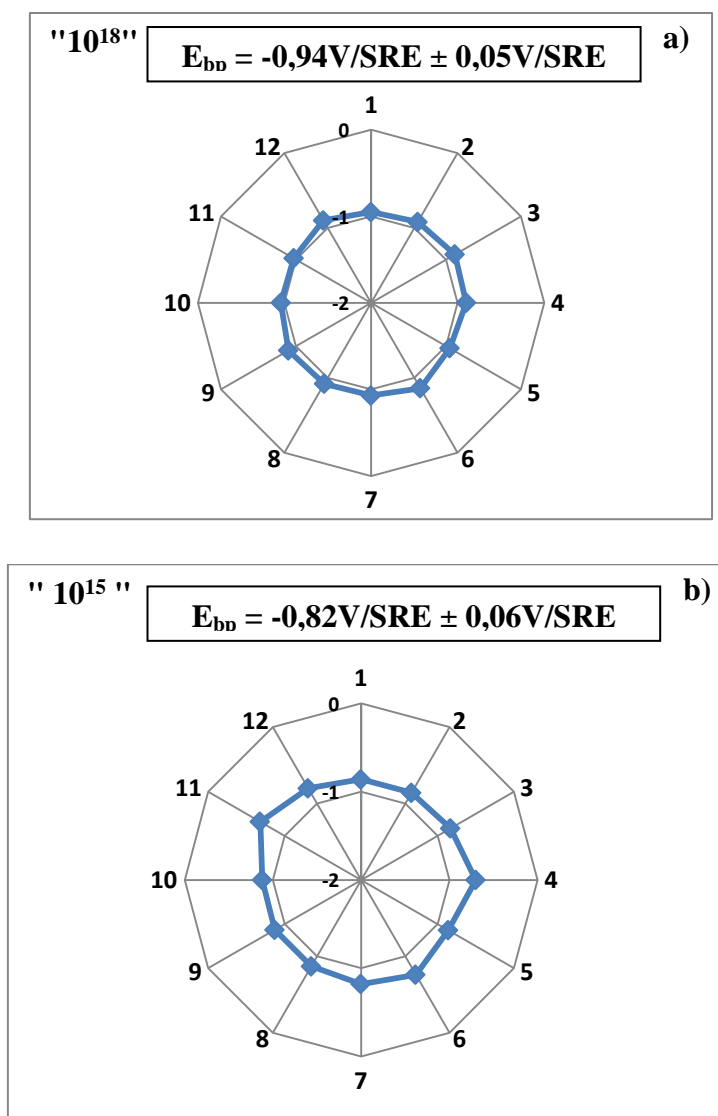


Figure 4 : Distribution des différentes valeurs de E_{bp} et du taux de dopage (N_d) pour plusieurs échantillons de InP-n fortement dopés « 10^{18} » (a) et faiblement dopés « 10^{15} » (b) pour une fréquence de 1030Hz dans NH_3 liq à pH acide (pH=1 dans NH_3 ; $[\text{NH}_4\text{Br}] = 0,1\text{M}$).

Le taux de dopage (N_d) est déduit expérimentalement, à partir des droites de Mott-Schottky à l'aide de la relation (8). La figure 5 montre la variation de N_d pour différents échantillons « 10^{18} » (fig.5a) et « 10^{15} » (fig.5.b). Nous avons ainsi pu déterminer que la valeur moyenne de N_d pour un « 10^{18} » se situe aux alentours de $4,2 \times 10^{18}$ atomes/cm³ et celle d'un « 10^{15} » est proche de $2,3 \times 10^{15}$ atomes/cm³, l'ordre de grandeurs de ces derniers est similaire à celui fourni par le fabricant.

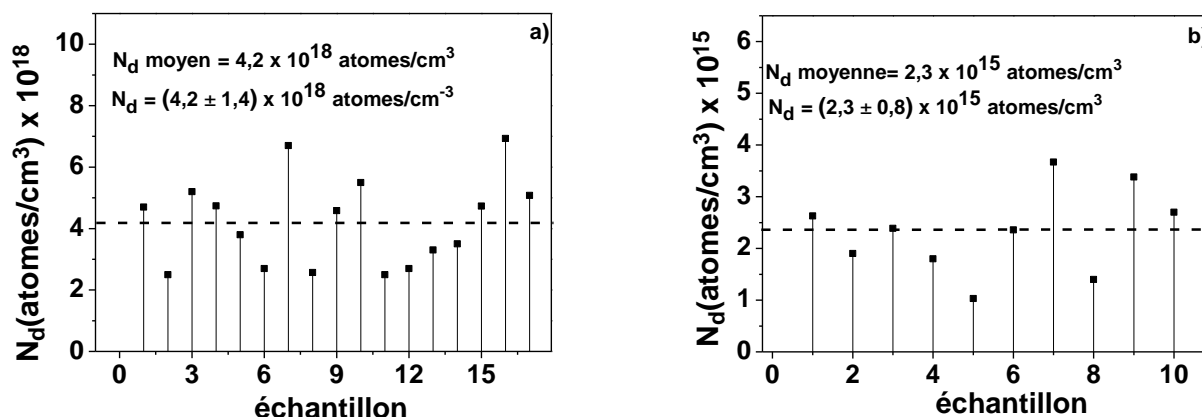


Figure 5 : Variation du taux de dopage (N_d) pour plusieurs échantillons de InP-n « 10^{18} » (a) et faiblement dopés « 10^{15} » (b)) pour une fréquence de 1030Hz dans NH₃ liq. Milieu : acide, pH = 1 ; [NH₄Br] = 0,1M ; réf : SRE. T = - 55°C.

Les mesures de capacité interfaciale de InP désoxydé fournissent des informations sur l'état de référence de l'échantillon. Ces dernières sont nécessaires à la compréhension des modifications induites par le film au niveau de l'interface InP traité / NH₃ liq.

Généralement, l'interface semiconducteur / électrolyte se comporte comme un condensateur [10]. Elle est généralement représentée comme la somme de deux condensateurs en série, couplées à des résistances. Celles-ci correspondent respectivement à la résistance du semiconducteur (R_{sc}) et à la résistance présente dans la région de Helmholtz (R_H). Elles sont disposées en parallèle par rapport aux condensateurs pour justifier de la circulation des électrons lors des mesures d'impédances [11]. Le schéma équivalent de l'interface semiconducteur / électrolyte est représenté sur la figure 6.

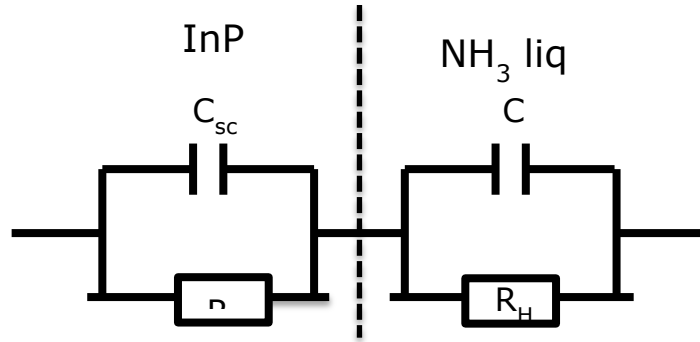


Figure 6 : schéma électrique équivalent de l'interface InP /NH₃ liq.

Dans la zone de déplétion, le courant est principalement capacitif. On mesure dans ce domaine à fréquence fixe (ici 1030Hz), la capacité totale (C_T^0) du circuit en série composé du condensateur de la zone de charge d'espace du semiconducteur (C_{sc}) et de celui de la région de Helmholtz (C_H) (fig.6). C_T^0 est calculée à partir de la relation suivante :

$$\frac{1}{C_T^0} = \frac{1}{C_{sc}} + \frac{1}{C_H} \quad (9)$$

D'après la relation (9), C_T^0 est déterminé par la plus petite des capacités, or la faible épaisseur de la région de Helmholtz (quelques Å), engendre une capacité C_H supérieure à celle du semiconducteur C_{sc} [6]. La relation (9) peut donc être réécrite sous la forme suivante :

$$\frac{1}{C_T^0} = \frac{1}{C_{sc}} \quad (10)$$

La relation (10) ci-dessus permet de déduire que les droites de Mott-Schottky (par exemple celles de la figure 3) correspondent uniquement à la capacité de la zone de charge d'espace du semiconducteur (C_{sc}). La figure 7 montre la variation de la capacité (C_{sc}) de différents échantillons non traités « 10^{18} » (fig.7.a) et « 10^{15} » (fig.7.b). Cette étude a permis de déterminer les valeurs moyennes de la capacité interfaciale des « 10^{18} » et des « 10^{15} ». Ces dernières sont respectivement égales à $0,74\mu\text{F}/\text{cm}^2$ pour les « 10^{18} » et $0,021\mu\text{F}/\text{cm}^2$ pour les « 10^{15} » et ceci pour une courbure de bande identique ($\Delta E (|E-E_{bp}|) = 0,5\text{V}$).

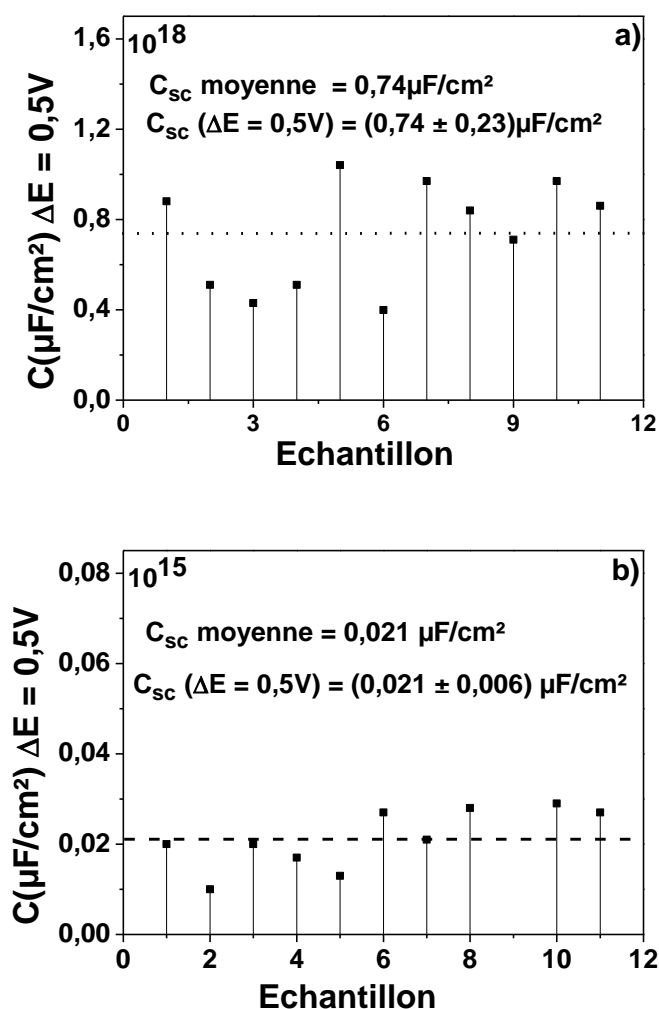


Figure 7 : Variation de la capacité du semiconducteur (C_{sc}) pour des échantillons « 10^{18} » (a) ; et « 10^{15} » (b) avant le traitement anodique.

Ces deux valeurs caractéristiques sont différentes car la capacité du semiconducteur (C_{sc}), est proportionnelle à $(N_d)^{1/2}$ d'après la relation (6). Le rapport théorique entre ces deux capacités est à peu près égal à 31,6 alors qu'expérimentalement celui ci se situe aux alentours de 34.

La reproductibilité des mesures de capacité des échantillons désoxydés, permet de déduire que la chimie interfaciale est très stable. L'étude des mesures d'impédance à pH constant (pH= 1, [NH₄Br] = 0,1M) devient alors un outil d'information *in situ* de l'évolution de l'interface au cours du traitement électrochimique.

2) Suivi du phénomène de passivation par les mesures de capacité interfaciale.

a) *Corrélation entre le phénomène de passivation et les mesures de capacité interfaciale : influence du taux de dopage.*

L'étude de la croissance du film sous éclairnement (chapitre 2) révèle qu'une anodisation par les différentes techniques électrochimiques (voltammétrie cyclique, chronoampérométrie, et chronopotentiométrie) d'une électrode de InP—n dans NH_3 liq, entraîne dans la zone sans courant un « aplatissement » des droites de Mott-Schottky ($C^{-2} = f(E)$). L'analyse chimique de la surface traitée par XPS a confirmé la présence d'un film de type polyphosphazène (composé d'azote et de phosphore), après traitement anodique dans NH_3 liq (chapitre 3).

L'analyse des mesures de capacité donne des informations sur la distribution de charge à l'interface InP-n / électrolyte. Une analyse fine des courbes $C = f(E)$ et des droites $C^{-2} = f(E)$, après anodisation de l'échantillon dans NH_3 liq, constitue une nouvelle source d'information pour la caractérisation et la compréhension du film formé à la surface du semiconducteur.

La figure 8 décrit les droites de Mott-Schottky ($C^{-2} = f(E)$) et des courbes de capacité interfaciale ($C = f(E)$) enregistrées à $\text{pH} = 1$ à l'obscurité pour des d'échantillons « 10^{18} » avant (A) et après une vague anodique sous éclairnement (B) dans NH_3 liq. Tout au long de ce chapitre, nous allons respectivement désigner les capacités interfaciales mesurées avant et après traitement par les termes « C_{sc} » et « C_T^f ». Les potentiels de bandes plates déterminés sur les courbes $C^{-2} = f(E)$ après anodisation des échantillons « 10^{18} » ou « 10^{15} » seront désignés par le terme E_{bp}^f .

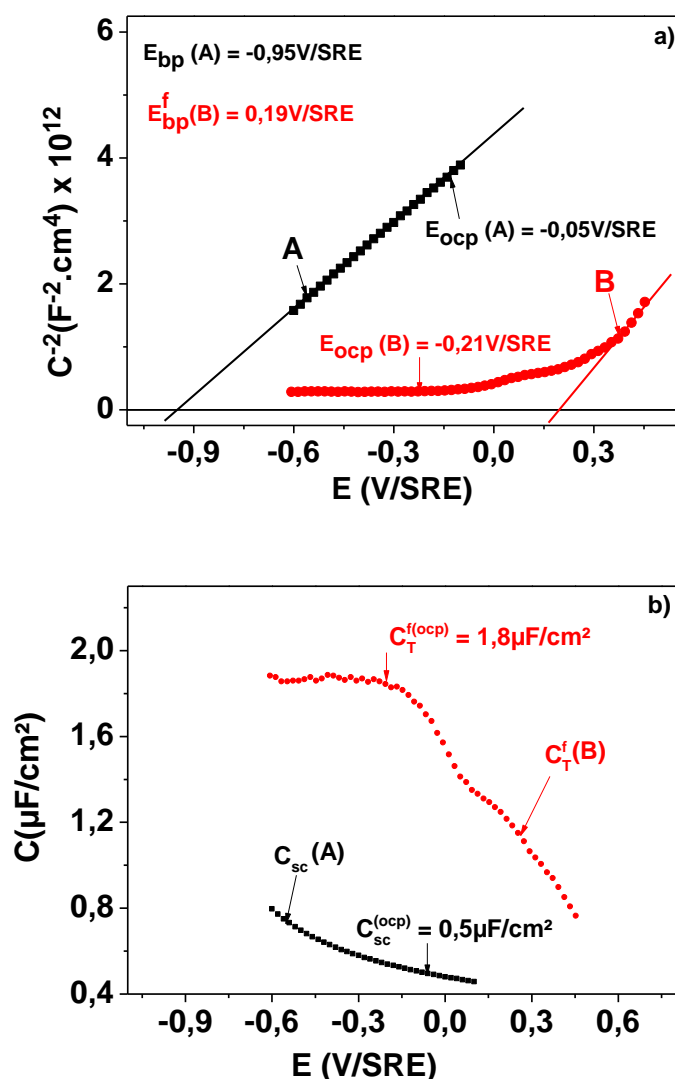


Figure 8 : (a) Droites de Mott-Schottky $C^{-2} = f(E)$, et (b) courbe $C = f(E)$ sur « 10^{18} » dans NH₃ liq, pour une fréquence de 1030Hz. **A-** Surface nu (non oxydée). **B-** Surface après traitement anodique sous éclaircissement. Avec C_{sc}^{ocp} et $C_T^{f(ocp)}$ correspondant respectivement à la capacité interfaciale au potentiel de repos (E_{ocp}) avant et après traitement anodique. Milieu : acide, $pH = 1$; $[NH_4Br] = 0,1M$; réf : SRE. $T = -55^\circ C$

L'anodisation de l'électrode dans NH₃ liq engendre une augmentation très sensible de la capacité interfaciale $C_T^f(B)$ qui se traduit par un abaissement et aplatissement ($-0,6V/SRE < E < +0,2V/SRE$) des droites de Mott-Schottky (fig.8).

Dans la zone ($-0,6V/SRE < E < +0V/SRE$) de variation linéaire des droites Mott-Schottky sur une électrode nue (A), la variation de la $C^2(B)$ semble plate après traitement (fig.8.b). Un comportement identique est observé sur une électrode InP—n après

anodisation en milieu aqueux à pH = 9 sous éclaircissement. En effet, la droite de Mott-Schottky de l'électrode traitée reste pratiquement constante sur un domaine de potentiel étendu sur 1V. L'analyse par XPS des échantillons traités révèle la présence d'une couche d'oxyde de type InPO₄ à la surface de InP [1,12]. Cependant, contrairement aux semiconducteurs InP-n oxydés en milieu aqueux, la courbe $C^{-2} = f(E)$ de l'électrode traitée (B) dans NH₃ liq retrouve pour des polarisations supérieures à + 0,18V/SRE ($E > E_{bp}^f(B)$) une évolution linéaire semblable à celle décrite par une électrode non traitée (A). Ce comportement est caractéristique de la réponse en régime d'appauvrissement d'un semiconducteur (fig.8a). Notons, qu'après l'anodisation de l'électrode dans NH₃ liq, le potentiel de bandes plates passe de - 0,95V/SRE ($E_{bp}(A)$) à + 0,18V/SRE ($E_{bp}^f(B)$).

La figure 8.b montre l'évolution des capacités interfaciales ($C = f(E)$) avant (A) et après traitement anodique (B). Ces derniers correspondent respectivement à C_{sc} et à C_T^f . L'augmentation significative de la capacité interfaciale après traitement anodique (C_T^f) résulte de la formation du film sur InP-n (fig 8) [13]. Après anodisation, la capacité C_T^f conserve une valeur égale à 1,8μF/cm² (fig. 8 b)) et presque constante dans une large gamme de potentiel (de - 0,6V/SRE à - 0,2V/SRE). En effet, dans ce domaine (de - 0,6V/SRE à - 0,2V/SRE) la différence entre la C_T^f à - 0,6V/SRE et celle à - 0,2V/SRE (ΔC_T^f) est approximativement égale à 0,04μF/cm. Ce domaine de potentiel qui se situe en régime de déplétion sur une électrode non traité (fig.1 du chapitre 2) correspond à des polarisations inférieures au nouveau potentiel de bandes plates de l'électrode traité ($E_{bp}^f(B)$). Par contre, sur une électrode non traitée, la différence entre la C_{sc} à -0,6V/SRE et celle à -0,2V/SRE (ΔC_{sc}) est à peu près égale à 0,3μF/cm². La différence de variation de capacité avant et après traitement est à la fois significative ($\Delta C_{sc} \approx 7,5 \Delta C_T^f$) et reproductible. Elle est directement liée à la modification de l'interface à la suite du traitement électrochimique.

Le traitement anodique engendre également sur « 10¹⁸ » un décalage du potentiel de repos (E_{ocp}) vers des potentiels plus négatifs (chapitre 2). En effet, E_{ocp} se déplace de - 0,05V/SRE avant traitement à - 0,21V/SRE après anodisation. Rappelons, qu'au potentiel de repos (E_{ocp}), en plus de l'égaleisation des niveaux de Fermi (entre le semiconducteur et l'électrolyte), l'interface est spontanément en situation d'électroneutralité, c'est-à-dire que la quantité de charge à la surface du semiconducteur est égale à la charge opposée dans l'électrolyte. La figure 8.b montre que la capacité interfaciale au potentiel de repos (notée $C_T^{f(ocp)}$) après l'anodisation est 3 fois supérieure à celle d'un échantillon non traité au potentiel de repos (notée $C_{sc}^{(ocp)}$). La $C_T^{f(ocp)}$ est de l'ordre de 1,8μF/cm², alors que la $C_{sc}^{(ocp)}$ est de l'ordre de 0,5μF/cm². Contrairement, à un échantillon nu dont la $C_{sc}^{(ocp)}$ se trouve en zone de

déplétion, la $C_T^{f(\text{ocp})}$ se situe dans la zone où la C_T^f est quasi constante. Après anodisation dans NH_3 liq la $C_T^{f(\text{ocp})}$ se trouve désormais en situation d'accumulation ($E < E_{bp}^f(B)$). Cette situation est différente de celle obtenue par Iranzo Marin durant sa thèse sur l'étude de CdTe recouvert d'une couche de tellure métallique [14]. En effet, au potentiel de repos, la capacité interfaciale d'un échantillon de CdTe traité ($\text{CdTe} + \text{Te}^0$) ne se trouve pas dans la zone d'accumulation mais elle est proche du régime de déplétion [14]. D'autre part, la C_{sc} d'un CdTe (« 10^{17} » nu au potentiel de repos est de l'ordre de $0,12\mu\text{F}/\text{cm}^2$ alors qu'après traitement (présence de tellure métallique à la surface), la capacité ne s'élève qu'à $0,16\mu\text{F}/\text{cm}^2$ au potentiel de repos. Dans le cas présent, le traitement anodique de InP dans NH_3 liq, conduit à une situation bien différente, car après anodisation, l'interface d'un « 10^{18} » traité se retrouve en régime d'accumulation au potentiel de repos (E_{ocp}), avec une capacité (C_T^f) élevée et constante. Cette interface modifiée se comporte donc comme un « vrai » condensateur puisque la capacité ne varie plus avec la polarisation ($E < E_{bp}^f(B)$) ou l'épaisseur de la zone de charge d'espace. On peut alors considérer qu'après traitement, cette interface se comporte comme une structure de type EIS (Electrolyte Insulator Semiconductor) [15,16].

Les travaux menés par D. Lincot [17–19] sur les mesures de capacité interfaciale de CdTe-n recouvert d'une couche de tellure métallique, révèlent aussi un déplacement (« band edge shift ») du potentiel de bandes plates (E_{bp}) vers des potentiels positifs, similaire à celui présent sur la figure 8.a. Toutefois, Sur CdTe recouvert de Te^0 , ce « shift » de E_{bp} connu sous le nom de glissement de bandes est dû à la présence d'états de surface (provenant de la couche de Te^0 présent en surface), qui entraîne le blocage du niveau de Fermi « Fermi level pinning » [15-17]. Il s'agit d'états énergétiques de surface compris entre la bande de conduction et la bande de valence de CdTe. Par ailleurs, au potentiel de repos la capacité interfaciale de CdTe (recouvert de Te^0) est 1,3 fois supérieure à celle de CdTe sans couche tellure métallique au potentiel de repos [14]. Dans notre cas, nous ne pouvons pas parler de glissement de bandes car l'ordre de grandeur de la capacité C_T^f (après traitement) est presque trois supérieur à celui de la capacité C_{sc} de l'électrode nu (fig.8.b). L'électrode traitée est par ailleurs, en régime d'accumulation d'après la valeur élevée de sa capacité ($C_T^{f(\text{ocp})}$) au potentiel de repos (fig.8.b). Dans ces conditions il n'y a pas d'état de surface, dont l'énergie serait comprise entre la bande de conduction (BC) et de valence (BV) de l'électrode InP + film.

Nous avons choisi d'évaluer l'évolution de la capacité interfaciale au potentiel de repos avant (C_{sc}^{ocp}) et après anodisation ($C_T^{f(\text{ocp})}$) sur différents échantillons « 10^{18} ». Les résultats de cette étude sont présentés sur la figure 9.

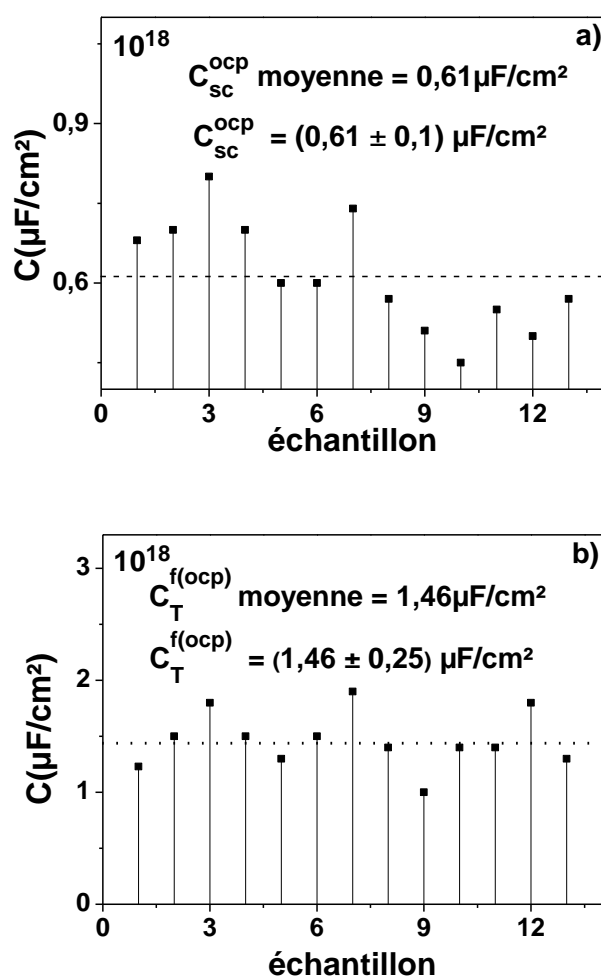


Figure 9 : Variation de la capacité interfaciale avant (a) et après traitement anodique (b), de différents échantillons « 10^{18} ». Milieu : acide, $pH = 1$; $[\text{NH}_4\text{Br}] = 0,1\text{M}$; réf : SRE. $T = -55^\circ\text{C}$, à l'obscurité.

Sur les échantillons non traités, la capacité interfaciale moyenne au E_{ocp} est égale à $0,61 \mu\text{F}/\text{cm}^2$ (fig.9.a). Après anodisation la $C_T^{f(ocp)}$ moyenne est égale à $1,46 \mu\text{F}/\text{cm}^2$ (fig.9.b), cette dernière est 2,4 fois supérieure à celle d'un échantillon non traité (fig.9). Seule la présence du film en surface après anodisation peut expliquer cette augmentation de la capacité au potentiel de repos.

La même étude a été effectuée sur des échantillons InP-n « 10^{15} ». La figure 10 décrit l'évolution des droites de Mott-Schottky (fig 10.a) et de la capacité interfaciale en fonction du potentiel appliqué (E), avant (A) et après le traitement anodique sous éclairage (B) d'un échantillon « 10^{15} ».

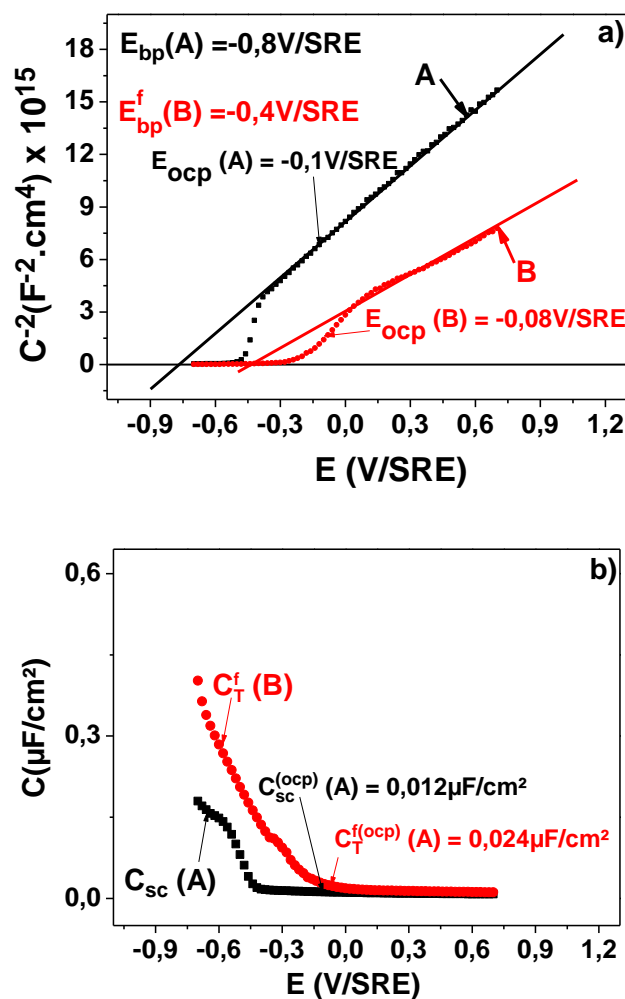


Figure 10 : (a) Droites de Mott-Schottky $C^{-2} = f(E)$, et (b) courbe $C = f(E)$ sur « 10^{15} » dans NH_3 liq, pour une fréquence de 1030Hz. **A-** Surface nu (non oxydé). **B-** Surface après traitement anodique sous éclaircissement. Avec $C_{\text{sc}}^{\text{(ocp)}}$ et $C_{\text{T}}^{\text{f(ocp)}}$ correspondant respectivement à la capacité interfaciale au potentiel de repos (E_{ocp}) avant et après traitement anodique. Milieu : acide, $\text{pH} = 1$; $[\text{NH}_4\text{Br}] = 0,1\text{M}$; réf : SRE. $T = -55^\circ\text{C}$

Sur un « 10^{15} », la variation de la courbe B ($C^{-2} = f(E)$) semble plate dans le domaine de potentiel compris entre $-0,7\text{V/SRE}$ et $-0,3\text{V/SRE}$ ($E < E_{\text{bp}}^f(\text{B})$). Ce même comportement similaire à celui observé sur les « 10^{18} », suggère la présence du film à la surface de l'électrode. Comme sur les « 10^{18} », pour des polarisations supérieures à $E_{\text{bp}}^f(\text{B})$ ($E > +0\text{V/SRE}$), la courbe $C^{-2}(\text{B}) = f(E)$ recouvre une évolution linéaire, semblable à celle d'un échantillon nu. Ce comportement est caractéristique de la réponse capacitive d'un semiconducteur (fig.10.a). Tout comme sur les « 10^{18} », on observe un important déplacement du potentiel de bandes plates (E_{bp}) caractérisé par le passage de ce dernier de $-0,8\text{V/SRE}$ (SC

non traité) à -0,4V/SRE (SC traité). La figure 10.b décrit l'évolution des courbes $C = f(E)$ avant (A) et après (B) traitement anodique. Contrairement, à ce qui est observé sur « 10¹⁸ », la C_T^f sur « 10¹⁵ » n'est pas stationnaire mais augmente dans la gamme de potentiel de -0,2V/SRE à -0,7V/SRE, c'est-à-dire pour une polarisation (E) inférieure E_{bp}^f (B) (fig. 10 b). Dans ce domaine de potentiel la ΔC_T^f est égale à 0,35 $\mu F/cm^2$ alors qu'elle est égale à 0,04 $\mu F/cm^2$ sur « 10¹⁸ ». Notons par ailleurs que la C_T^f sur « 10¹⁵ » reste néanmoins, inférieure à celle mesurée sur « 10¹⁸ ». Sur « 10¹⁵ », sa valeur maximale observée au potentiel -0,7V/SRE est égale à 0,4 $\mu F/cm^2$ alors que sur « 10¹⁸ », la valeur stationnaire de la C_T^f est de 1,9 $\mu F/cm^2$ (fig. 8b). Il est important de rappeler que sur les échantillons non traité, la capacité C_{sc} d'un « 10¹⁸ » est également supérieure à celle d'un « 10¹⁵ » (fig.7), cette différence d'ordre de grandeur des C_{sc} à nu pourrait expliquer la différence de variation de la C_T^f observé sur les deux taux de dopants (« 10¹⁵ » et « 10¹⁸ »).

Il est important de préciser ici que dans ce domaine de potentiel (-0,7V/SRE < E < -0,2V/SRE) aucun courant faradique n'est présent lors d'une polarisation par voltammétrie cyclique sous obscurité. L'augmentation significative de la capacité interfaciale après traitement anodique est donc uniquement due à la présence du film à la surface de InP-n « 10¹⁵ » (chapitre 2 et 3).

Pour des potentiels supérieurs à +0V/SRE, c'est-à-dire pour une polarisation $E > E_{bp}^f$ (B), la relation de Mott-Schottky est vérifiée après traitement anodique. La réponse de la capacité interfaciale C_T^f est donc essentiellement associée à celle du semiconducteur dans ce domaine de polarisation. L'étude de la distribution de la capacité interfaciale au potentiel de repos avant ($C_{sc}^{(ocp)}$) et après ($C_T^{f(ocp)}$) anodisation sur différents échantillons « 10¹⁵ » a été faite. Les résultats de cette étude sont présentés sur la figure 11. Tout comme sur « 10¹⁸ », le but de cette étude est d'estimer la valeur moyenne de la capacité avant ($C_{sc}^{(ocp)}$) et après ($C_T^{f(ocp)}$) traitement des échantillons « 10¹⁵ » dans NH₃ liq. Nous avons pu déterminer qu'au potentiel de repos (E_{ocp}), la $C_{sc}^{(ocp)}$ moyenne est égale à 0,025 $\mu F/cm^2$ (fig.11.a) et la ($C_T^{f(ocp)}$) moyenne est égale à 0,06 $\mu F/cm^2$ (fig.11.b). Comme sur « 10¹⁸ », la valeur moyenne de la capacité interfaciale au E_{ocp} des échantillons « 10¹⁵ » est 2,4 fois supérieure à celle d'un échantillon non traité (fig.11.a). Le fait que le rapport $C_T^{f(ocp)}/C_{sc}^{(ocp)}$ soit identique sur les « 10¹⁸ » et sur les « 10¹⁵ » est en parfait accord avec les résultats XPS révélant une composition chimique identique du film quel que soit le taux de dopage (chapitre 2 et 3). Comme sur les « 10¹⁸ », on constate une augmentation significative de la capacité interfaciale après traitement sur les « 10¹⁵ » ($C_T^{f(ocp)}/C_{sc}^{(ocp)} \approx 2,4$).

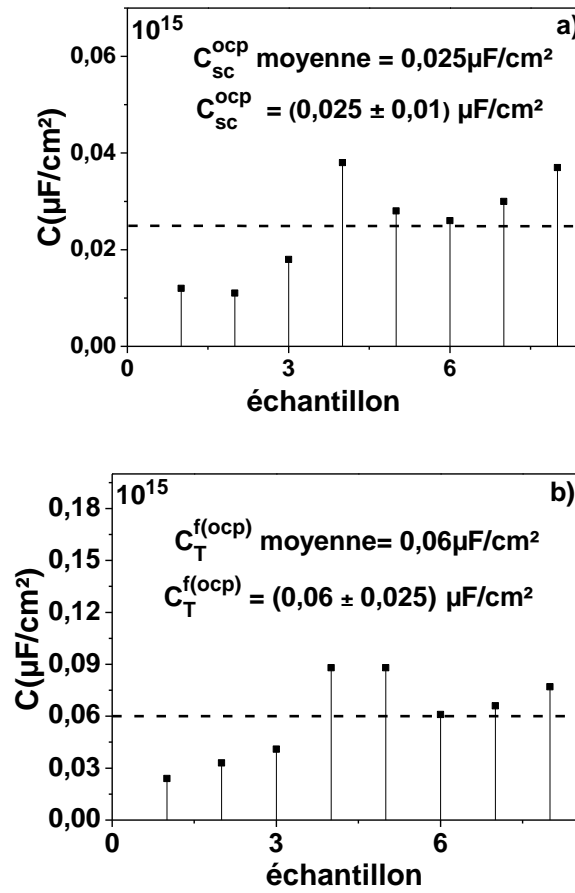


Figure 11 : Distribution de la capacité interfaciale avant(a) et après traitement anodique (b), de différents échantillons de InP-n « 10^{15} ». Avec C_{sc}^{ocp} et $C_T^{f(ocp)}$ correspondant respectivement à la capacité interfaciale avant et après traitement au potentiel de repos (E_{ocp}).

Tout comme sur « 10^{18} », au potentiel de repos la capacité interfaciale de la surface modifiée se trouve en régime d'accumulation. L'anodisation d'une électrode de InP dans NH₃ liq conduit à une réorganisation de l'interface InP / film / NH₃ liq. La capacité interfaciale (C_T^f) mesurée après traitement peut être considérée comme la combinaison de trois capacités en série correspondant respectivement à la capacité du film (C_F), à la capacité de Helmholtz et celle de la zone de charge d'espace du semiconducteur (C_{sc}). La capacité mesurée peut par conséquent être donnée par l'équation suivante :

$$\frac{1}{C_T^f} = \frac{1}{C_{sc}} + \frac{1}{C_F} + \frac{1}{C_H} \quad (11)$$

Avec :

$$C_F = \frac{\epsilon_F \epsilon_0}{d_F} \quad (12)$$

Où ϵ_F et d_F correspondent, respectivement à la constante diélectrique du film de polyphosphazène et à l'épaisseur de la couche de polyphosphazène formé à la surface de InP. L'interface, après anodisation, peut être représentée par le schéma équivalent donné par la figure 12.

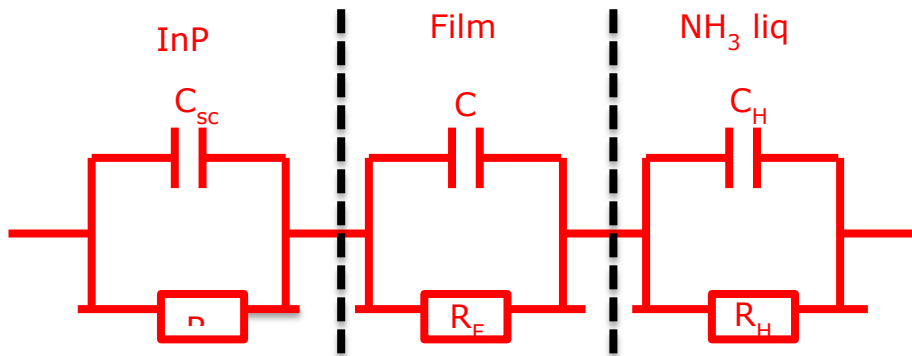


Figure 12 : Schéma équivalent de l'interface d'un semiconducteur InP après traitement anodique dans l'ammoniac liquide (-55°C)

Avec R_H , R_F , et R_{sc} correspondant respectivement les résistances de la région de Helmholtz, du film et de la zone de charge.

La capacité de Helmholtz dépend de la distribution de charge du côté de l'électrolyte, elle est donc intimement liée à la répartition de charge à la surface de InP afin d'assurer l'électroneutralité de l'interface. Après traitement anodique, la capacité de Helmholtz est donc liée à la présence du film en surface. Afin de simplifier l'expression des capacités, nous avons choisi de combiner les capacités C_F et C_H et de définir une nouvelle capacité notée $C_{F'}$ dont la formule est la suivante :

$$C_{F'} = \frac{C_H \times C_F}{C_H + C_F} \quad (13)$$

La relation (11) peut donc être réécrite de la façon suivante :

$$\frac{1}{C_T^f} = \frac{1}{C_{sc}} + \frac{1}{C_{F'}} \quad (14)$$

L'analyse de la réponse capacitive des échantillons de InP-n après traitement anodique révèle une dépendance avec le taux de dopage, or les analyses XPS montre que la composition chimique du film est indépendante de N_d (voir chapitre 2 et 3). Nous pouvons supposer que le terme $C_{F'}$ d'un « 10^{18} » est similaire à celui d'un « 10^{15} ». Par conséquent, la C_T^f d'un « 10^{18} » et celle d'un « 10^{15} » semble dépendre uniquement de la quantité de dopants. Cette hypothèse rend possible la comparaison des C_T^f entre les deux types d'échantillons.

Dès le chapitre 2, nous avons observé des divergences de comportement entre les « 10^{18} » et les « 10^{15} ». En effet, nous avons montré que la différence entre le potentiel de repos d'un « 10^{18} » traité et celui d'un non traité est aux alentours de -0,2V, alors que sur un « 10^{15} » elle est approximativement égale à +0,02V.

Au potentiel de repos la relation (14) peut être écrite sous la forme suivante :

$$\frac{1}{C_T^{f(ocp)}} = \frac{1}{C_{sc}^{(ocp)}} + \frac{1}{C_{F'}} \quad (15)$$

Le film étant indépendant du taux de dopage (chapitre 2 et 3), nous pouvons faire l'approximation que la capacité $C_{F'}$ est identique sur « 10^{15} » et « 10^{18} ». La capacité $C_{sc}^{(ocp)}$ dépend, qu'en a elle de N_d . Nous pouvons déduire que les valeurs de $C_T^{f(ocp)}$ sont dépendantes de la quantité de dopants. La variation de ce dernier peut donc être écrite de la façon suivante :

$$C_T^{f(ocp)} = f(N_d) \quad (16)$$

Grâce à la relation (16) nous pouvons donc comparer les $C_T^{f(ocp)}$ obtenus sur les échantillons « 10^{18} » et « 10^{15} ». Le tableau 1 décrit la variation de la capacité interfaciale au potentiel de repos avant ($C_{sc}^{(ocp)}$) et après ($C_T^{f(ocp)}$) traitement anodique en fonction de la quantité de dopants de InP.

Echantillon	$E_{ocp}(\text{avant})$ V/SRE	$E_{ocp}(\text{après})$ V/SRE	$C_{sc}^{(ocp)}$ $\mu\text{F}/\text{cm}^2$	$C_T^{f(ocp)}$ $\mu\text{F}/\text{cm}^2$	$C_T^{f(ocp)}/C_{sc}^{(ocp)}$
« 10^{18} »	-0,05	-0,21	0,61	1,46	2,4
« 10^{15} »	-0,1	-0,08	0,025	0,06	2,4

Tableau 1 : Tableau récapitulatif des valeurs moyennes de l'évolution du potentiel de repos (E_{ocp}) et de la capacité interfaciale avant (C_{sc}) et après le traitement anodique (C_T^f) des échantillons de InP-n « 10^{18} » et « 10^{15} ».

Le tableau 1 indique que le rapport expérimental entre la C_{sc}^{ocp} d'un « 10^{18} » et celle d'un « 10^{15} » non traité au potentiel de repos (E_{ocp}) est proche de 24,4. Bien que cette valeur soit inférieure à celle obtenue théoriquement (31,6) l'ordre de grandeur reste néanmoins correct. Le rapport entre la $C_T^{f(ocp)}$ d'un « 10^{18} » et celle d'un « 10^{15} » au potentiel de repos de l'électrode traitée, est proche de 24,3. Ces deux rapports sont similaires et ce malgré la présence du film à la surface de InP-n. Ce résultat indique qu'au potentiel de repos, le film induit une modification de la capacité interfaciale d'un même ordre de grandeur quel que soit le taux de dopage ($C_T^{f(ocp)}/C_{sc}^{(ocp)} = 2,4$). Ce constat est en parfait accord avec les analyses XPS, puisqu'aucune différence de composition chimique n'est observée en fonction du taux de dopage (chapitre 3). L'impact du film sur le semiconducteur au potentiel de repos étant indépendant du taux de dopage (quel que soit le taux de dopage le système « InP-n+film » se trouve en accumulation). Une étude du photopotential se révèle donc primordial pour confirmer cette observation.

Lorsque que l'on éclaire un semiconducteur, l'absorption des photons par ce dernier entraine la génération de paires électron-trou. L'éclairement d'un InP-n, engendre une augmentation des porteurs minoritaires (les trous). La création des paires électron-trou a pour effet d'atténuer le champ électrique (diminution de la courbure de bandes), favorisant ainsi un déplacement de l'énergie de Fermi vers la bande de conduction.

Dans le chapitre 2, à l'obscurité nous avons montré une modification du potentiel de repos après le traitement anodique. En effet, ce dernier augmente d'environ 200mV après traitement dans NH₃ liq. Le photopotential de InP est étudié dans cette sous-partie, à savoir la position du potentiel de repos sous éclairage. Les résultats de cette étude sont présentés sur la figure 13.

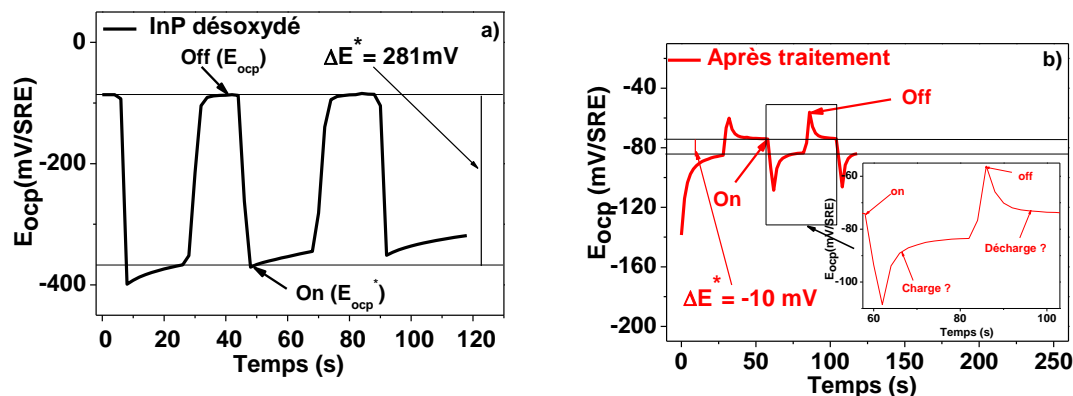


Figure 13 : Variation du photopotential avant (a) et après traitement anodique (b) sur InP-n « 10^{15} ». Milieu : NH₃ liq. acide, pH = 1 ; [NH₄Br] = 0,1 ; M réf : SRE ; T = - 55°C.; Off : dans l'obscurité (E_{ocp}), On : sous éclaircissement (E_{ocp}^*). Figure insérée : Elargissement de la zone encadrée. Off : dans l'obscurité (E_{ocp}), On : sous éclaircissement (E_{ocp}^*).

La différence entre le potentiel de repos sous éclaircissement (E_{ocp}^*) et le potentiel de repos sous obscurité (E_{ocp}) permet de déterminer le photopotential (ΔE^*) par la relation suivante :

$$\Delta E^* = E_{ocp}^* - E_{ocp} \quad (17)$$

Sur une électrode non traitée le photopotential (ΔE^*) est égale à - 281mV, alors que sur une électrode traitée le photopotential chute à - 10mV. Sur un échantillon sans film, le potentiel de repos présente aussi bien à l'obscurité (E_{ocp}) que sous éclaircissement (E_{ocp}^*) des valeurs quasi constantes sur plus de deux minutes. En effet, leur évolution en fonction du temps est de type « créneaux » (fig. 27.a). En revanche, sur une électrode recouverte du film, en plus d'une valeur ΔE^* très faible voire inexistante, la variation de E_{ocp} et E_{ocp}^* n'est plus sous forme de « créneaux ». L'évolution E_{ocp} et E_{ocp}^* en fonction du temps est de type exponentielle (figure insérée.27.b). Ce type de réponse rappelle la charge et la décharge d'un condensateur. Le film de type polyphosphazène se comporte donc comme un « vrai » condensateur. Le faible photopotential observé sur l'électrode traitée est en accord avec l'idée d'un système (InP-n + film) en régime d'accumulation.

b) Influence du pH sur les mesures de capacité interfaciale avant et après traitement anodique.

Nous nous sommes également intéressés à l'effet du pH sur les courbes de C_T^f , le but de cette étude étant de voir si le pH du milieu influe sur la variation de la courbe $C = f(E)$ après le traitement anodique. Deux pH ont été étudiés dans NH_3 liq. Le milieu acide, pH = 1 ($[\text{NH}_4\text{Br}] = 0,1\text{M}$) constituant un milieu tamponné car concentré en ions NH_4^+ , et le milieu neutre non-tamponné, pH = 16,5 ($[\text{KBr}] = 0,1\text{M}$).

La figure 14 montre l'évolution des courbes $C^{-2} = f(E)$ (fig.14.a) et $C = f(E)$ (fig.14.b) avant et après traitement anodique sur InP-n « 10^{18} » effectuées à des pH différents (pH = 1 et pH = 16,5) à fréquence fixe ($\nu = 1030\text{Hz}$). Le potentiel de bandes plates d'une électrode non traitée varie avec le pH selon une loi Nernstienne [19]. En effet, ce dernier se déplace de $-0,91\text{V/SRE}$ en milieu acide (pH = 1) à $-1,34\text{V/SRE}$ en milieu neutre non tamponnée (pH = 16,5). Les travaux antérieurs ont révélé que le déplacement de E_{bp} est de -44mV par unité de pH dans NH_3 liq à -55°C [20]. La valeur de E_{bp} attendue devrait être à peu près égale à $-1,6\text{V/SRE}$ à pH = 16,5, ce qui n'est pas le cas dans nos conditions expérimentales. Cet écart peut s'expliquer par le fait que le milieu neutre utilisé ($[\text{KBr}] = 0,1\text{M}$) n'est pas un milieu tamponné pouvant annihiler les variations de pH. Après anodisation, quel que soit le pH, les droites $C^{-2} = f(E)$ (fig.14.a) s'aplatissent dans le domaine où ces dernières étaient linéaires avant traitement. Nous avons montré précédemment que ce changement d'allure est associé à la présence du film à la surface de InP.

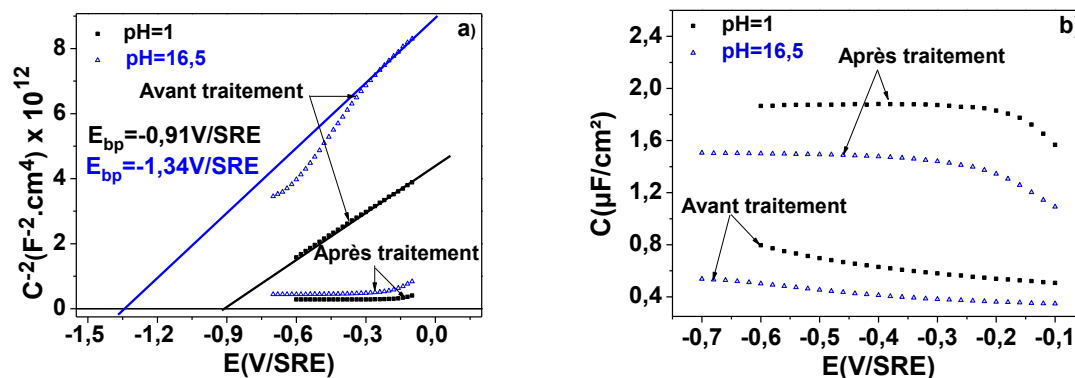


Figure 14 : Evolution des droites de Mott-Schottky (a) et des courbes $C = f(E)$ effectués avant et après traitement anodique sur des électrodes InP-n « 10^{18} » à pH = 1 (en carré noir). Et à pH = 16,5 (en triangle bleu). Milieu : acide ; $[NH_4Br] = 0,1M$; neutre ; $[KBr] = 0,1M$; réf : SRE. $T = -55^\circ C$.

L'analyse de la figure 14 permet de tirer les conclusions suivantes :

- La surface de InP non traitée est soumise à un équilibre acido-basique de surface [9,21]. En conséquence les droites de Mott-Shottky se déplacent avec le pH. En effet, la valeur de l'ordonnée à l'origine (E_{bp}) décroît avec l'augmentation du pH [9,21]. Cette augmentation du pH a un léger impact sur la valeur de la capacité. Pour un ΔE ($|E - E_{bp}| = 0,5V$) identique, la C_{sc} est égale à $0,53\mu F/cm^2$ en milieu neutre non tamponnée et à $0,67\mu F/cm^2$ en milieu acide. Cette différence est due à l'équilibre acido-basique de surface, en d'autres termes à la charge induite par les molécules adsorbées à la surface de InP. Notons que le rapport $C_{sc}^{(pH=1)}/C_{sc}^{(pH=16,5)} = 1,3$.
- Après traitement anodique : quel que soit le pH, l'allure des courbes $C_T^f = f(E)$ est similaire. En effet, sur un domaine de potentiel étendu sur 400mV, ces dernières paraissent constantes. Par ailleurs, notons le rapport $C_T^{f(pH=1)}/C_T^{f(pH=16,5)} = 1,3$. Le rapport des capacités à ces deux pH, sur une surface nue ou traitée est donc constant. Ce résultat est majeur car il montre que l'équilibre acido-basique de surface semble maintenu sur le film. Nos premiers résultats vont, en effet, dans ce sens puisque sur une surface traitée, E_{bp}^f est proche de $0,2V/SRE$ à pH = 1 (fig.8.a) alors qu'il se situe autour de $-0,3V/SRE$ à pH = 16,5. Suivant l'évolution nernstienne, la valeur attendue à pH = 16,5 est de $-0,48V/SRE$. Un écart en

potentiel est observé mais il faut rappeler qu'en milieu neutre non tamponné, des fluctuations de pH sont à craindre entraînant alors des variations du potentiel de bandes plates.

Les mesures de capacité interfaciale ont révélé la bonne reproductibilité des mesures de potentiel de bandes plates (E_{bp}) et de la concentration de dopants sur différents échantillons. Nous avons pu montrer, que l'interface InP-n / NH₃ liq est stable. Les mesures de capacités $C = f(E)$, après traitement anodique, ont révélé une augmentation de la capacité interfaciale (C_T^f) quel que soit le taux de dopage. Toutefois, l'allure des courbes de capacités sont dépendantes du taux de dopage. Les courbes $C = f(E)$ après anodisation des électrodes fortement dopées semblent constantes sur 400mV/SRE, pour une polarisation inférieure au E_{bp}^f (B). Dans ce domaine, la capacité C_T^f se comporte comme un « vrai » condensateur sans dépendance avec le potentiel. Le poids relatif de $1/C_{sc}$ semble faible vis-à-vis de $1/C_F$ dans la réponse globale de l'interface $1/C_T^f$. La C_{sc} est en effet élevée et se trouve en situation d'accumulation au potentiel de repos. Le régime d'accumulation est également confirmé par les mesures de photopotential avant et après traitement. En effet, l'absence de photopotential après anodisation atteste que l'électrode traité se trouve en régime d'accumulation au potentiel de repos. L'interface InP-n / film / NH₃ liq peut être assimilée à une structure de type EIS. Dans ce même domaine, les courbes $C = f(E)$ sur « 10^{15} » évoluent en fonction du potentiel appliqué. Contrairement aux « 10^{18} », on n'observe pas de capacité constante. Dans ce domaine de potentiel ($E < E_{bp}^f$), le poids relatif de $1/C_{sc}$ ne semble désormais plus négligeable vis-à-vis de $1/C_F$, dans la réponse globale de l'interface $1/C_T^f$. La capacité de l'interface reste gouvernée par la capacité du semiconducteur (zone de charge d'espace) puisque une augmentation croissante de la capacité interfaciale est constatée pour des potentiels inférieurs au E_{bp}^f (B). Sur une surface traitée, quel que soit le taux de dopage, une variation nernstienne du potentiel de bandes plates avec le pH semble se profiler au vue de nos premiers résultats. Ce constat est déterminant car il préjuge de l'existence d'un équilibre acido-basique sur une surface recouverte par le film. Ce résultat reste néanmoins à consolider.

II. Traitement anodique sur InP-n: Couplage des mesures de capacité interfaciale avec les analyses chimique de surface (XPS).

1) Suivi du phénomène de passivation par des mesures de capacité : Influence de la charge imposée.

a) InP-n « 10^{18} ».

Dans le chapitre 3, nous avons démontré que la charge anodique gouverne l'évolution chimique du film sur InP. Nous avons aussi mis en évidence, qu'une charge de l'ordre de 0,3mC/cm² suffit pour l'obtention d'un film totalement couvrant de type polyphosphazène. Il s'agit dans cette partie de tirer profit de ce contrôle anodique pour suivre l'évolution de la capacité interfaciale (C_T^f) au cours de l'évolution chimique de l'interface. La méthode électrochimique qui s'est avérée la plus adaptée est la chronopotentiométrie (J constant) assurant le contrôle de la charge anodique dédiée à la formation du film. Elle s'opère à faible densité de courant (1μA/cm²), évitant ainsi les réactions parasites et sous éclaircissement pour assurer une plus faible courbure de bande à l'interface. Nous avons donc appliqué une densité de courant égale à 1μA/cm² à l'interface d'un « 10^{18} »/NH₃ liq, pour des traitements courts. Le choix d'une durée d'anodisation courte (quelques dizaine de secondes) permet d'appliquer à l'interface InP / NH₃ liq une charge très faible (une centaine de μC/cm²).

Les résultats de cette expérience sont présentés sur la figure 15.

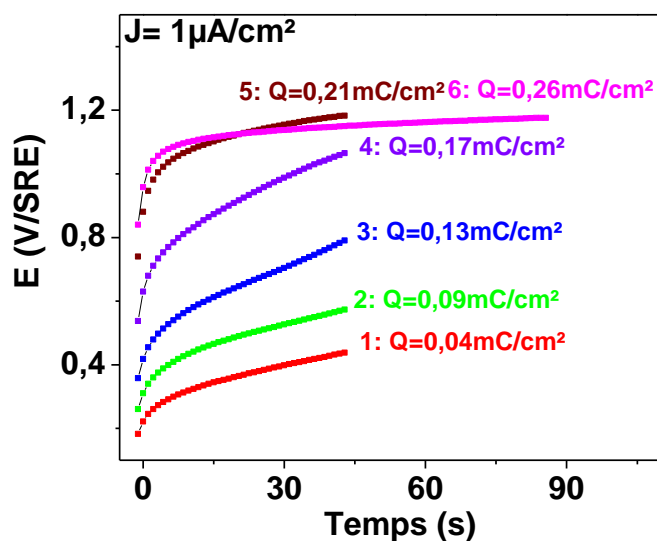


Figure 15 : Six chronopotentiogrammes successifs (CP) en oxydation sur « 10^{18} » dans l'ammoniac liquide à une densité de courant (J) imposée de $1 \mu\text{A}/\text{cm}^2$: Respectivement 1^{er} CP (en rouge), 2^{ème} CP (en vert), 3^{ème} CP (en bleu), 4^{ème} CP (en violet), 5^{ème} CP (en marron) et 6^{ème} CP (en rose). Milieu : acide, $\text{pH} = 1$; $[\text{NH}_4\text{Br}] = 0,1\text{M}$; réf : SRE. $T = -55^\circ\text{C}$, sous éclaircissement.

Nous observons donc sur la figure 15, une évolution du potentiel à l'interface en fonction du temps et de la charge anodique imposée. En effet, plus la charge augmente, plus le potentiel de démarrage de la mesure augmente (évolue de $0,2\text{V/SRE}$ à $0,8\text{V/SRE}$). Une variation du potentiel de démarrage de près de $0,6\text{V}$ est significative d'une transformation de l'interface, liée à la formation du film de type polyphosphazène. Pour suivre la modification *in situ* de cette interface et ceci pour de faible charge anodique, chaque traitement galvanostatique (fig.15) est suivi d'une mesure de capacité interfaciale à l'obscurité. La figure 16 décrit ainsi l'évolution des courbes de Mott-Schottky (fig.16.a) et de la capacité interfaciale en fonction du potentiel (fig.16.b) après chaque traitement galvanostatique.

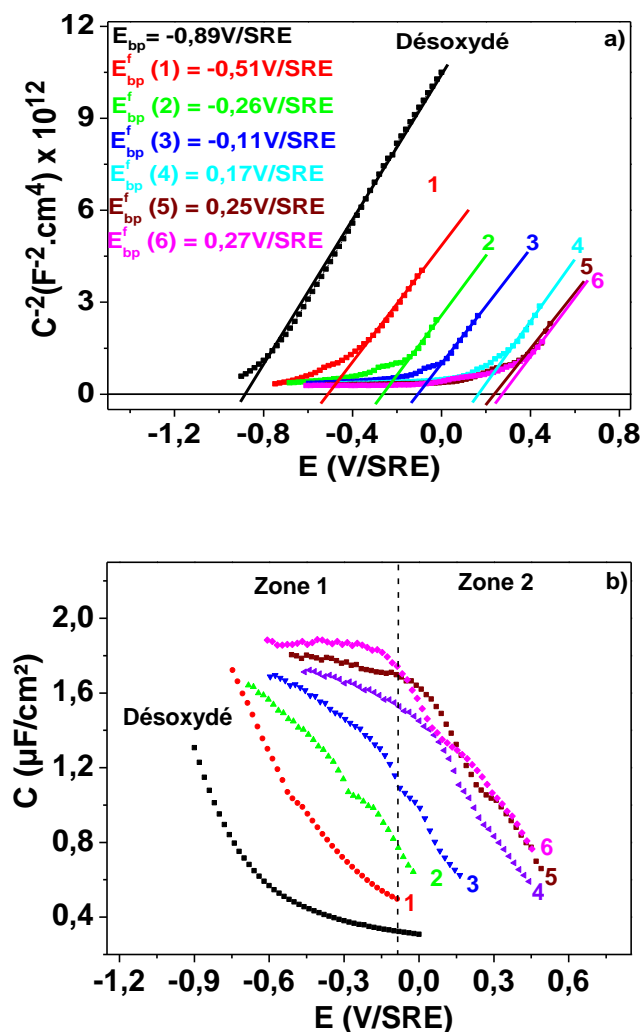


Figure 16 : Evolution des différentes droites de Mott-Schottky (a) et des courbes $C = f(E)$ (b) obtenu après chaque chronopotentiogramme (1 à 6) sur un échantillon « 10^{18} » vs l'échantillon « 10^{18} » désoxydé (noir), pour une fréquence de 1030 Hz. Milieu : acide, $\text{pH} = 1$; $[\text{NH}_4\text{Br}] = 0,1\text{M}$; réf : SRE. $T = -55^\circ\text{C}$.

La figure 16.a révèle une modification progressive et significative des droites de Mott-Schottky en fonction de la charge anodique. La formation graduelle du film en surface se traduit ainsi par un aplatissement régulier de la représentation de Mott-Schottky dans la zone de déplétion initiale (zone sans courant). Dans le domaine de potentiel (compris pour la 6^{ème} CP, entre -0,6V/SRE et 0V/SRE), la capacité du semiconducteur C_{sc} (pente et concentration de dopant) n'est plus détectable. Cette dernière réapparaît mais pour des potentiels bien plus élevés ($E > E_{bp}^f$) soit à partir de 0,3V/SRE pour la 6^{ème} CP. La formation progressive du film induit un déplacement apparent du potentiel de bandes plates (E_{bp}) vers des potentiels de plus

en plus positifs. Ce comportement est connu sous le nom de phénomène de « glissement de bandes » [14,17]. La zone d'aplatissement de $C^{-2} = f(E)$, pour des polarisations inférieures aux potentiels de bandes plates apparents, semble donc être une signature capacitive de la présence du film. Toutefois, pour des charges supérieures à 0,21mC/cm², le domaine d'aplatissement n'évolue plus (droites de Mott-Schottky après 5^{ème} CP et 6^{ème} CP). Les droites de Mott-Schottky n'évoluent plus pour des charges supérieures à 0,21mC/cm², en effet, E_{bp}^f ne s'est déplacé que de 3mV/SRE, entre la 5^{ème} CP et la 6^{ème} CP confirmant ainsi la stabilisation de la surface traitée. Ce résultat confirme les observations faites dans les chapitres 2 et 3, où nous avons montré qu'une charge minimale située entre 0,2mC/cm² de 0,3mC/cm² est suffisante par chronopotentiométrie, pour la formation d'un film couvrant ($\theta=1$) sur InP-n « 10¹⁸ ». La réponse capacitive de l'interface est donc une autre alternative électrochimique pour suivre l'évolution de la formation du film sur InP. Les courbes $C = f(E)$ présentées sur la figure.16.b, révèle une augmentation progressive de la capacité interfaciale C_T^f en fonction de la charge appliquée (zone 1). Notons, qu'à partir des courbes 4, 5, et 6 associées respectivement aux charges 0,17 ; 0,21 ; et 0,26mC/cm², on observe que C_T^f tend vers une valeur constante pour un domaine de potentiel appliqué s'étendant de -0,6V à 0V/SRE (zone 1). La variation de la C_T^f dans ce domaine se stabilise autour de 1,8μF/cm². Cette dernière est atteinte pour une charge égale à 0,21 mC/cm² (5^{ème} CP). Sur cette zone de potentiel, il faut parvenir à évaluer le poids relatif de $1/C_F'$ et $1/C_{sc}$ sur la valeur de $1/C_T^f$ d'un échantillon « 10¹⁸ » (relation (18)).

$$\frac{1}{C_T^f} = \frac{1}{C_{sc}} + \frac{1}{C_F} + \frac{1}{C_H} = \frac{1}{C_{sc}} + \frac{1}{C_{F'}} \quad (18)$$

Dans la zone 1 : $C_F' < C_{sc}$ ce qui entraîne $1/C_{sc} < 1/C_{F'}$, ces inégalités suggèrent que la relation (18) peut être réécrite sous la forme suivante :

$$\frac{1}{C_T^f} \approx \frac{1}{C_{F'}} \quad (19)$$

La relation (19) est vérifiée expérimentalement, car on observe une C_T^f quasi constante avec la polarisation (fig.16.b), on peut donc supposer qu'elle est essentiellement soumise à la capacité C_F . En effet, si le poids relatif de $1/C_{sc}$ prédominait sur $1/C_F$, on constaterait une variation de la C_T^f en fonction du potentiel pour $E < E_{bp}^f$ (régime d'accumulation). Par ailleurs, nous avons montré qu'à la suite du traitement anodique, l'interface est en régime d'accumulation au potentiel de repos. Ce résultat réaffirme que la C_{sc} est élevée à la suite de la modification de l'interface. Par contre, dans la zone (zone 2) au voisinage de la situation déplétion ($E > E_{bp}^f$ soit à partir de 0,3V/SRE pour la 6^{ème} CP) la capacité interfaciale évolue de façon similaire à celle d'un échantillon désoxydé (fig. 3) en fonction du potentiel appliqué. En se basant sur la relation (18), il est fort probable que dans la zone 2, les inégalités suivantes soient vérifiées : $C_F > C_{sc}$ ce qui entraîne $1/C_{sc} > 1/C_F$. Ces inégalités suggèrent que la relation (18) peut être réécrite sous la forme suivante.

$$\frac{1}{C_T^f} \approx \frac{1}{C_{sc}} \quad (20)$$

Cette simplification d'écriture implique que la capacité interfaciale est essentiellement due à la capacité du semiconducteur traité (nouvelle interface InP / film).

L'étude la variation de la $C_T^{f(ocp)}$ et du rapport $C_T^{f(ocp)}/C_{sc}^{(ocp)}$ en fonction de la charge Q appliquée est présentée sur la figure 17.

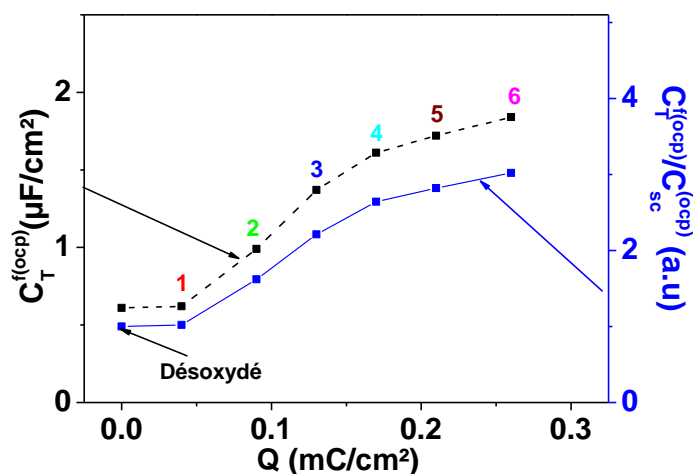


Figure 17 : Evolution de la capacité interfaciale $C_T^{f(ocp)}$ et $C_T^{f(ocp)}/C_{sc}^{(ocp)}$ en fonction de la charge Q sur une électrode « 10^{18} » traité dans NH₃ liq. Milieu : acide, pH = 1 ; [NH₄Br] = 0,1M ; réf : SRE. T = - 55°C, à l'obscurité.

La figure 17 montre une évolution rapide de la valeur de la $C_T^{f(\text{ocp})}$ et du rapport $C_T^{f(\text{ocp})}/C_{sc}^{(\text{ocp})}$ après les 3 premiers chronopotentiogrammes, mais à partir de la charge 0,21mC/cm² la capacité $C_T^{f(\text{ocp})}$ et le rapport $C_T^{f(\text{ocp})}/C_{sc}^{(\text{ocp})}$ se stabilisent respectivement autour de 1,8μF/cm² pour le premier terme ($C_T^{f(\text{ocp})}$) et 3 pour le second ($C_T^{f(\text{ocp})}/C_{sc}^{(\text{ocp})}$). Ce comportement révèle la stabilité de l'interface SC traité/électrolyte. Nous pouvons donc supposer qu'aucune modification de la capacité interfaciale n'est induite pour toute charge supérieure à 0,26mC/cm². Ce résultat est en accord avec les résultats XPS obtenus dans le chapitre 3, puisque la composition chimique du film n'évolue pas pour les charges supérieures à 0,3mC/cm².

b) InP-n « 10^{15} ».

Comme sur « 10^{18} » l'évolution des droites de Mott-Schottky et des courbes $C = f(E)$ en fonction de la charge a aussi été étudiée sur « 10^{15} ». En effet, contrairement à un « 10^{18} », ce dernier offre la possibilité d'élargir le domaine de polarisation de InP, que ce soit au cours de l'anodisation ou lors des mesures de capacité, et ce sans risque de dissolution totale de l'échantillon. Les mesures d'impédances ont été faites tout d'abord sur l'électrode non traitée et ensuite après chaque traitement anodique. Une grande diversité de traitement anodique est présentée sur la figure 18.

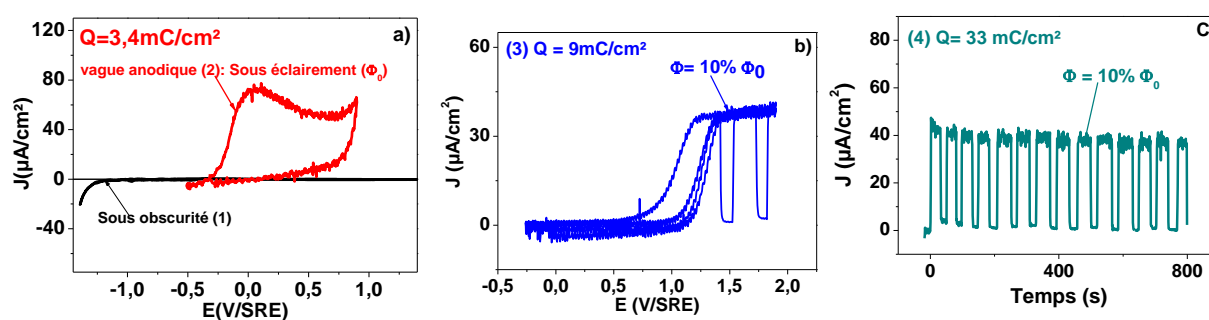


Figure 18 : Les différents traitements anodiques réalisés sur « 10^{15} » dans l'ammoniac liquide (- 55°C) (a) vague anodique sous éclairage maximal (Φ_0) faite dans la zone de faible polarisation ($E < 1V/SRE$), (b) vague anodique sous faible flux (10% Φ_0) faite dans la zone forte polarisation ($E > 1V/SRE$), et (c) chronoampérométrie ($E_{\text{imposé}} = +1,6V/SRE$) sous faible flux (10% Φ_0). Milieu : acide, pH = 1 ; $[\text{NH}_4\text{Br}] = 0,1M$; réf : SRE. $T = - 55^\circ\text{C}$, sous éclairage.

Le premier traitement (fig.18.a) est la voltamétrie cyclique sous éclaircissement maximal (Φ_0). C'est l'une des techniques qui a permis la mise en évidence de la transformation de l'interface sur un « 10^{18} ». Elle s'avère aussi tout à fait adaptée pour des « 10^{15} ». Toutefois, une différence existe sur l'intégration de la charge anodique contenue dans la vague. En effet, cette dernière est de $3\text{mC}/\text{cm}^2$ pour les « 10^{15} » alors qu'elle est de $8\text{mC}/\text{cm}^2$ pour les « 10^{18} ». À la suite de la formation de cette vague anodique nous avons montré par XPS dans le chapitre 2 que quel que soit le dopage, la surface est recouverte par un film de type polyphosphazène. Cependant, une différence remarquable est observée sur les « 10^{15} », en effet pour des surtensions supérieures à $1,6\text{V}/\text{SRE}$, un photocourant stationnaire réapparaît. Ce phénomène n'est pas observé sur les « 10^{18} » puisqu'il laisse place à un courant illimité associé à la dissolution de InP [22–25]. À la suite de la vague anodique, toujours sur les « 10^{15} », le deuxième traitement repose sur ce photocourant stationnaire mais à très bas flux ($10\% \Phi_0$) (fig. 18.b). Ce photocourant stationnaire est très reproductible et sa densité dépend directement du flux (chapitre 2). En utilisant, le mode chronoampérométrique ($E = 1,6\text{V}/\text{SRE}$), nous avons pu vérifier la stabilité électrochimique du film (fig. 18.c). Contrairement à la vague anodique (fig. 18.a), le phénomène de passivation est absent pour des surtensions supérieures à $1,6\text{V}/\text{SRE}$ (fig.18.b), à savoir une décroissance de la densité de photocourant au cours de la polarisation. Ce photocourant stationnaire (fig.18.b) révèle clairement un mécanisme électrochimique différent de celui présent durant la passivation de la surface de InP (vague anodique).

Les droites de Mott-Schottky et les courbes $C = f(E)$ obtenus après les différents traitements présentés dans la figure 18 sont présentés sur la figure 19.

Les divers traitements anodiques (fig.18) effectués à la surface des électrodes InP-n « 10^{15} » entraînent un déplacement du potentiel de bandes plates (E_{bp}) vers les potentiels de plus en plus positifs (fig.19.a). Le phénomène de « glissement de bandes » observé sur les « 10^{18} » est également présent sur des échantillons « 10^{15} » traités, ce dernier peut donc être considéré comme une signature du film sur InP.

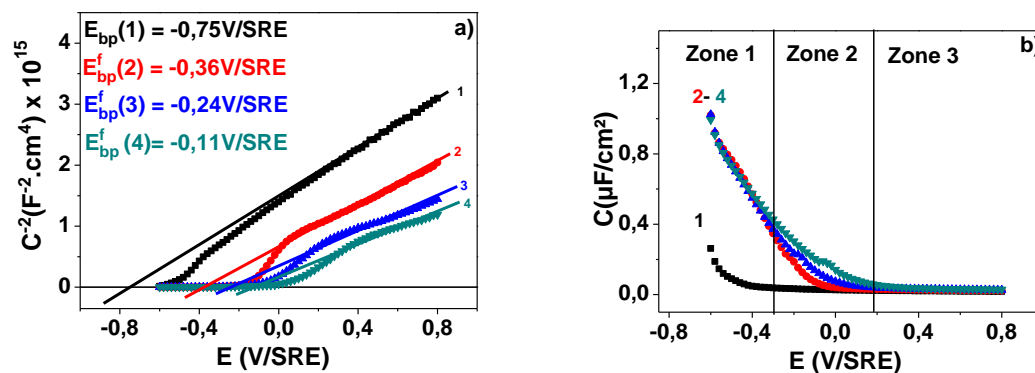


Figure 19 : Evolution des droites de Mott-Schottky (a) et courbes $C = f(E)$ (b) effectuées après chaque traitement anodique réalisé sur « 10^{15} » pour une fréquence de 1030 Hz : Respectivement échantillon non traité (1) (en noir), après la vague anodique (2) (en rouge), après le photocourant stationnaire (3) (en bleu), après $J = f(t)$ avec $E_{\text{imposé}} = +1,6 \text{ V/SRE}$ (4) (en vert). Milieu : acide, $\text{pH} = 1$; $[\text{NH}_4\text{Br}] = 0,1 \text{ M}$; réf : SRE. $T = -55^\circ \text{C}$, à l'obscurité.

Les mesures de capacité effectuées après chaque traitement anodique (fig.19.a), montre une zone d'aplatissement dans la zone de potentiel comprise entre $-0,6 \text{ V/SRE}$ et 0 V/SRE c'est-à-dire pour une polarisation inférieure au E_{bp}^f . Le ΔE_{bp} observé entre la courbe 1 (échantillon non traité) et la courbe 2 (après la vague anodique) s'étend sur presque 400 mV (fig.19.a). Ce déplacement significatif de E_{bp} est caractéristique de la formation du film (chapitre 2). La variation de E_{bp} est moins accentuée entre les courbes 2 et 4. En effet, ΔE_{bp} est à peu près égale à 250 mV (fig.19.a), malgré une charge appliquée ($Q = 42 \text{ mC/cm}^2$) 13 fois supérieure à celle de la vague anodique ($Q = 3,4 \text{ mC/cm}^2$). Ce maintien de ΔE_{bp} suggère que le film est toujours présent à la surface de InP, traduisant ainsi la stabilité électrochimique de ce dernier et par conséquent de l'interface modifiée. Les courbes $C = f(E)$ de la figure 19.b, montrent que dans le domaine de potentiel (de $-0,6 \text{ V/SRE}$ à $-0,24 \text{ V/SRE}$), les capacités correspondantes aux courbes 2, 3 et 4 sont confondues. Ce comportement suggère que le film est maintenue et stable, malgré l'augmentation des charges appliquées. Comme pour les « 10^{18} », les capacités sont élevées, elles sont en régime d'accumulation. En revanche, contrairement aux « 10^{18} », les capacités augmentent mais ne saturent pas. Sur cette zone de potentiel, il faut parvenir à évaluer le poids relatif de $1/C_F^f$ et $1/C_{\text{sc}}$ sur la valeur de $1/C_T^f$ d'un échantillon « 10^{15} » traité (relation (18)). C_T^f varie avec le potentiel, on peut donc faire l'hypothèse que la C_{sc} n'est plus négligeable. Le potentiel de repos est autour de -80 mV/SRE et se situe par conséquent dans la zone 2 ($-0,24 \text{ V/SRE} < E < -0,11 \text{ V/SRE}$). Contrairement aux

« 10^{18} », au potentiel de repos (E_{ocp}), la capacité interfaciale est à la frontière de la situation d'accumulation et déplétion. Dans la zone 3 ($E > +0,1V/SRE$), les courbes de capacité interfaciale semble une nouvelle fois confondues avec celle de l'échantillon non traité. Pour chaque courbe, le potentiel appliqué est maintenant supérieur au $E_{bp}^f(B)$. L'interface est en situation de déplétion. On retrouve la réponse du semiconducteur, son taux de dopage et son potentiel de bandes plates.

La figure 19 révèle que les charges appliquées après la vague anodique (courbes 3 et 4), ne perturbe pas le film. Cela suggère que les trous décrivant le photocourant, traverse le film, sans déstabiliser ce dernier. Ce résultat majeur montre que le film de polyphosphazène en plus d'être passivant est conducteur.

Une étude similaire à celle faite sur les « 10^{18} » axée sur l'influence de la charge sur l'évolution de la capacité $C_T^{f(ocp)}$ et du rapport $C_T^{f(ocp)}/C_{sc}^{(ocp)}$ a été faite. Les résultats de cette dernière sont présentés sur la figure 20.

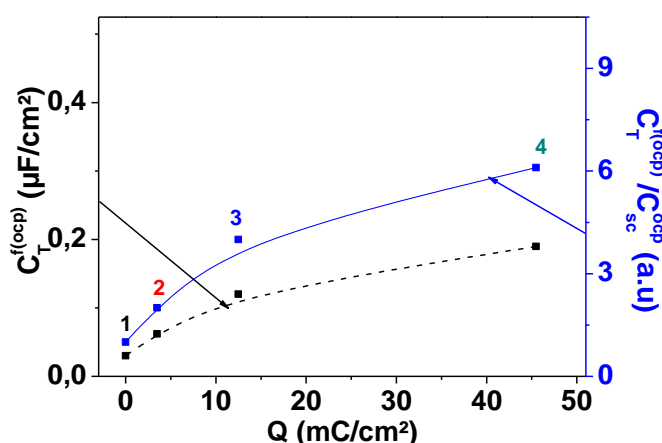


Figure 20 : Evolution de la capacité interfaciale $C_T^{f(ocp)}$ et du rapport $C_T^{f(ocp)}/C_{sc}^{(ocp)}$ en fonction de la charge Q appliquée sur « 10^{15} ». Respectivement échantillon non traité (1) (en noir), après la vague anodique (2) (en rouge), après le photocourant stationnaire (3) (en bleu), après $J = f(t)$ avec $E_{imposé} = +1,6V/SRE$ (4) (en vert). Milieu : acide, $pH = 1$; $[NH_4Br] = 0,1M$; réf : SRE. $T = -55^\circ C$, à l'obscurité

La figure 20 révèle une augmentation de la $C_T^{f(ocp)}$ et du rapport $C_T^{f(ocp)}/C_{sc}^{(ocp)}$ en fonction de la charge Q appliquée. Or nous avons montré, par analyses XPS (chapitre 2) qu'après la vague anodique sur « 10^{15} » le taux de couverture de la surface (θ) reste globalement proche de 1 ($P^{133}/P^{InP} \approx 1$), et ce même pour des charges très élevées

($Q \gg 10\text{mC/cm}^2$). L'infléchissement des courbes relatives à la capacité $C_T^{f(\text{ocp})}$ et au rapport $C_T^{f(\text{ocp})}/C_{sc}^{(\text{ocp})}$ à partir du point 3 (fig. 20) est en parfaite adéquation avec les analyses *ex situ* XPS (chapitre 3). Cependant, ces observations posent une nouvelle fois la question suivante : Après la formation du film, qu'advient-il des charges supplémentaires consommées?

En conclusion, des évolutions reproductibles des mesures de capacité ($C^{-2} = f(E)$ et $C = f(E)$) sont observées après anodisation de InP-n dans l'ammoniac liquide (-55°C). Quatre résultats essentiels sont obtenus :

- Quel que soit le taux de dopage, la formation du film en surface peut être suivie par la réponse $C_T^f = f(E)$. La réponse capacitive de l'interface constitue une autre alternative électrochimique pour suivre l'évolution de la formation du film sur InP.
- L'anodisation d'une électrode sous éclairnement dans NH₃ liq entraîne une forte augmentation de la capacité interfaciale totale (C_T^f) indépendante du taux de dopage. La $C_T^{f(\text{ocp})}$ évolue en fonction de la charge appliquée au cours du traitement anodique, il en est de même le pour rapport $C_T^{f(\text{ocp})}/C_{sc}^{(\text{ocp})}$.
- L'augmentation de la charge appliquée à l'interface « 10¹⁸ »/NH₃ liq entraîne une augmentation de la $C_T^{f(\text{ocp})}$ et le déplacement du potentiel de repos (E_{ocp}) dans la situation d'accumulation de l'interface ($-0,6\text{V/SRE} < E < -0,15\text{V/SRE}$). Le potentiel de repos se situe alors dans un domaine de potentiel où $E < E_{\text{bp}}^f$. Comme pour les « 10¹⁸ », un déplacement de $E_{\text{bp}}^{\text{app}}$ (B) est observé sur les « 10¹⁵ ». Contrairement aux « 10¹⁸ », la $C_T^{f(\text{ocp})}$ au potentiel de repos (E_{ocp}), sur une « 10¹⁵ » ne se trouve pas en situation d'accumulation mais à la frontière accumulation/déplétion.
- Contrairement aux « 10¹⁸ », on observe après formation de la vague anodique sous éclairnement, un photocourant stationnaire sur les « 10¹⁵ ». Malgré une augmentation de la charge anodique ($\approx 30\text{mC/cm}^2$), les courbes de capacité interfaciales restent inchangées, attestant de la stabilité de l'interface InP / film/ NH₃ liq.

2) Couplage des mesures capacitives avec les analyses XPS.

Les analyses XPS sur les échantillons InP donnent des informations sur la composition chimique de la surface du film après le traitement anodique (chapitre 3). La reproductibilité des rapports atomiques, des spectres haute résolution des différents atomes présents à la surface de InP, a permis de déterminer la quantité de charge minimum nécessaire

pour la formation du film en fonction la méthode électrochimique utilisée. Le couplage des analyses chimiques de surface (XPS) avec les mesures de capacités, permet de confronter les résultats obtenus de manière *ex situ* à ceux révélés de façons *in situ* au cours du traitement anodique.

a) InP-n « 10^{18} ».

Sur plusieurs échantillons l'anodisation est stoppée à différents point caractéristiques de la vague anodique obtenue par voltammétrie cyclique. Ces différentes interruptions en potentiel sont reportées sur la figure 21. Chaque arrêt est suivi d'une mesure de $C^{-2} = f(E)$ et d'une analyse chimique de la surface par XPS. L'originalité de ces expériences réside sur le couplage systématique entre les mesures électrochimiques *in situ* (mesures coulométrique et de capacités) et les analyses XPS.

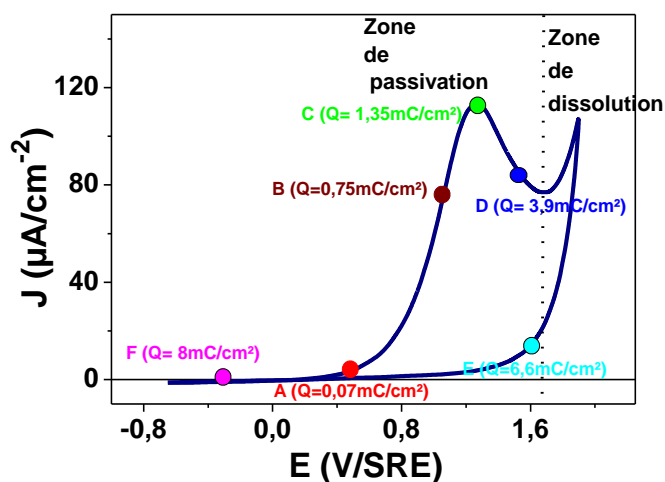


Figure 21 : Voltampérogramme en courant anodique sur un InP-n « 10^{18} » sous éclairage dans l'ammoniac liquide (-55°C) les points A, B, C, D, E et F représentent les différents points d'arrêt du voltampérogramme. Milieu : acide, $\text{pH} = 1$; $[\text{NH}_4\text{Br}] = 0,1\text{M}$; $\nu = 20\text{mV/s}$; réf : SRE. $T = -55^\circ\text{C}$.

Chaque point singulier de la vague sur le voltampérogramme correspond à une électrode. Le tableau 2 détaille la charge anodique consommée correspondant à chacun de ces arrêts en potentiel.

Les différents points de la vague.	A	B	C	D	E	F
Charge anodique appliquée (mC/cm^2).	0,07	0,75	1,35	3,9	6,6	8

Tableau 2 : Tableau récapitulatif de la charge anodique consommée à chaque point caractéristique de la vague anodique

Sur chacun de ces échantillons les mesures de capacité interfaciale (C_T^f) sont effectuées dans la zone de déplétion comprise entre $-0,6\text{V}/\text{SRE}$ et $0\text{V}/\text{SRE}$ (domaine où la réponse capacitive du film semble être majoritaire). Les résultats de cette étude sont présentés sur la figure 22.

Les mesures d'impédances sont d'après la figure ci-dessous très sensible à la charge anodique induite à l'interface. En effet, dès le point A un léger aplatissement de la droite de Mott-Schottky est observé par rapport à celle de l'électrode désoxydée (fig.22.a). La perte de linéarité des droites $C^{-2} = f(E)$ dans ce domaine de potentiel est liée à l'augmentation de la charge anodique à la surface du semiconducteur. L'augmentation de la C_T^f en fonction de la charge appliquée traduit une modification de l'interface (fig.22.b).

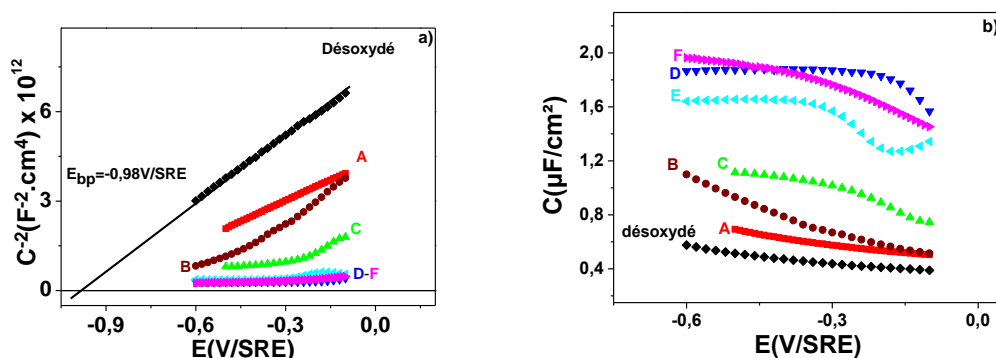


Figure 22 : Evolution des droites de Mott-Schottky (a), et des courbes $C = f(E)$ (b) effectuées après chaque traitement anodique aux différents points caractéristiques de la vague sur des électrodes InP-n « 10^{18} » à une fréquence de 1030Hz . Milieu : acide, $\text{pH} = 1$; $[\text{NH}_4\text{Br}] = 0,1\text{M}$; $v = 20\text{mV}/\text{s}$; réf : SRE. $T = -55^\circ\text{C}$, sous éclaircissement.

Nous observons à partir du point D que les droites $C^{-2} = f(E)$ semblent complètement plates (fig.22.a). Quant aux courbes $C_T^f = f(E)$, en plus d'une croissance (atteignent une valeur

maximale proche de $1,85\mu\text{F}/\text{cm}^2$), leurs allures changent avec la charge appliquée. Dans la zone de potentiel comprise entre $-0,6\text{V}/\text{SRE}$ et $-0,25\text{V}/\text{SRE}$, C_T^f semble constante sur près de 300 mV (point D de la figure 22.b). Toutefois, la C_T^f s'écarte de cette allure constante aux points E et F. Ce comportement pourrait s'expliquer par le fait que ces points d'analyse sont obtenus après un léger passage dans la zone de dissolution de InP (fig.21) pouvant conduire pour des densités de courant élevées à sa dissolution [23,24].

L'étude de l'évolution du rapport $C_T^{f(\text{ocp})}/C_{sc}^{(\text{ocp})}$ à ces différents points couplée à l'évolution du rapport P^{133}/P^{InP} permet de déterminer si une relation existe entre les analyses *in situ* (mesures de capacité et coulométrique) et *ex situ* faite par XPS (chapitre 2). Les résultats de cette étude sont présentés sur la figure 23.

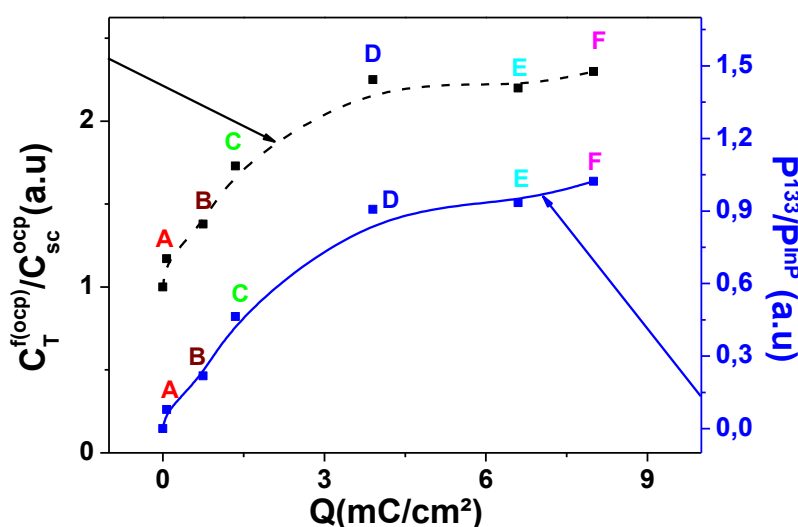


Figure 23 : Evolution des rapports $C_T^{f(\text{ocp})}/C_{sc}^{(\text{ocp})}$ et P^{133}/P^{InP} en fonction de la charge Q des différents points caractéristiques de la vague anodique obtenue par voltamétrie cyclique d'un InP-*n* « 10^{18} » dans NH₃ liq. . Milieu : acide, pH = 1 ; [NH₄Br] = 0,1M ; $v = 20\text{mV/s}$; réf : SRE. $T = -55^\circ\text{C}$.

On constate des évolutions très similaires du suivi *in situ* du rapport $C_T^{f(\text{ocp})}/C_{sc}^{(\text{ocp})}$ au potentiel de repos et du suivi *ex situ* du taux de couverture du film caractérisé par le rapport P^{133}/P^{InP} en fonction de la charge Q . Les mesures de capacités et les analyses XPS sont donc intimement liées. Le rapport $C_T^{f(\text{ocp})}/C_{sc}^{(\text{ocp})}$ constitue donc aussi une sonde sur l'évolution du taux de couverture du film à la surface du semiconducteur. Ce rapport atteint une valeur maximale proche de 2,4 dès le point D et reste quasi constant pour des charges supérieures. L'étude des rapports XPS effectuée dans le chapitre 2 montre que lorsque le ratio P^{133}/P^{InP} est

proche de la valeur 1, le film est couvrant ($\theta = 1$) [26]. Dans le cas présent cette valeur est atteinte dès le point D et n'évolue plus pour les points E et F. Il semble donc que lorsque le rapport $C_T^{f(ocp)}/C_{sc}^{(ocp)}$ est proche de 2,4 le film soit couvrant.

b) InP-n « 10¹⁵ ».

Dans la première partie de ce chapitre, nous avons montré que le taux de dopage a une influence sur les réponses capacitives de l'électrode traitée (après traitement anodique). Les mêmes analyses s'imposent donc pour des « 10¹⁵ », à savoir comparer l'évolution des rapports $C_T^{f(ocp)}/C_{sc}^{(ocp)}$ (*in situ*) au potentiel de repos et P^{133}/P^{InP} en fonction de la charge Q . Les résultats de cette étude sont présentés sur la figure 24.

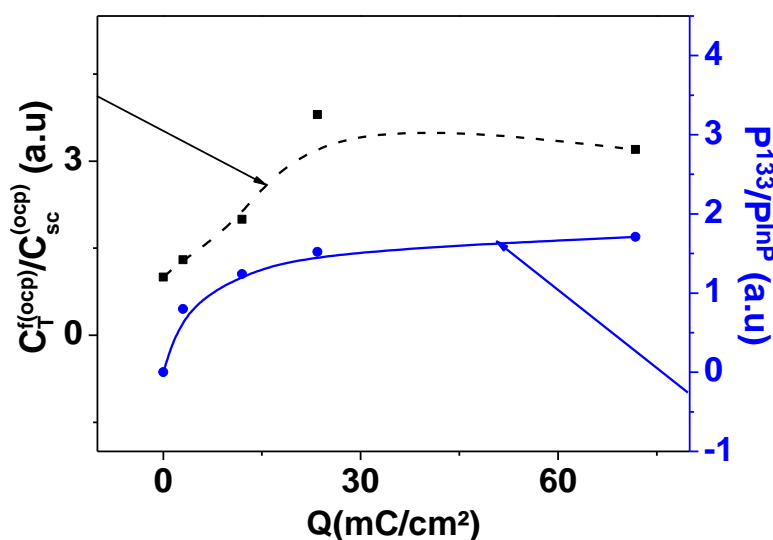


Figure 24 : Evolution des rapports $C_T^{f(ocp)}/C_{sc}^{(ocp)}$ et P^{133}/P^{InP} en fonction de la charge Q consommée lors des traitements anodiques sur des électrodes « 10¹⁵ ». . Milieu : acide, $pH = 1$; $[NH_4Br] = 0,1M$; $v = 20mV/s$; réf : SRE. $T = -55^\circ C$.

Comme pour les « 10¹⁸ », ces deux rapports évoluent de façon quasi identique lorsque la charge consommée augmente. En conclusion, il existe une forte corrélation entre les mesures de capacité et l'analyse chimique de la surface par XPS. En effet, par XPS nous avons montré que le rapport P^{133}/P^{InP} évolue avec la charge imposée tout comme le rapport C_T^f/C_{sc} . Il est important de noter que selon le taux de dopage, les variations des rapports C_T^f/C_{sc} et P^{133}/P^{InP} en fonction de la charge Q sont quasi identiques. Le rapport $C_T^{f(ocp)}/C_{sc}^{(ocp)}$

semble être un bon indicateur du taux de couverture du film en surface. Sur « 10¹⁵ », une stabilisation du rapport $C_T^{f(ocp)}/C_{sc}^{(ocp)}$ autour de 3 est observée. Cet état stationnaire est aussi associé à une stabilisation du rapport P^{133}/P^{InP} caractéristique d'un taux de couverture totale. L'analyse XPS des échantillons de InP dont le rapport $C_T^{f(ocp)}/C_{sc}^{(ocp)}$ est autour de 3 pour un « 10¹⁵ » et de 2,5 pour un « 10¹⁸ », révèle que la valeur du rapport P^{133}/P^{InP} associée est proche de 1. D'après la figure 23, on peut conclure que ces rapports sont obtenus à partir d'une charge située aux alentours 4 mC/cm² dans le cas des « 10¹⁸ ». En revanche, dans le cas des « 10¹⁵ » ces rapports sont obtenus pour une charge proche de 10mC/cm² (fig.24). Par ailleurs, nous avons montré que l'évolution *in situ* de la réponse capacitive de l'interface suit étroitement la variation de la composition chimique de la surface par analyse *ex situ* (XPS). On peut donc conclure que l'extraction des échantillons semble avoir un faible impact sur la composition chimique de la surface. La variation du rapport $C_T^{f(ocp)}/C_{sc}^{(ocp)}$ en fonction de la charge étant similaire à celle de P^{133}/P^{InP} , confirme l'idée d'un mécanisme de formation du film de type « nucléation-croissance », énoncé dans le chapitre 3.

III. Comportement électrochimique de l'électrode traitée.

Les travaux précédents ont montré une stabilité chimique et électrochimique en milieu aqueux acide et basique des échantillons de InP traités [5]. Le choix de travailler en milieu H₂SO₄ (0,5M), semble nécessaire pour une analyse plus exhaustive de la réponse électrochimique de InP traité. La maîtrise et l'expertise du groupe dans le comportement électrochimique des III-V en milieu aqueux, permet de faciliter l'interprétation des résultats obtenus.

1) Etude de la réponse électrochimique de InP traité / H_2SO_4 (0,5M).

a) Dans l'obscurité : voltammétrie cyclique.

L'étude électrochimique de l'électrode modifiée en milieu aqueux, permet de déterminer les limites de stabilité du film sous contrainte électrique en solution. Avant tout traitement anodique dans l'ammoniac liquide à (-55°C), les électrodes sont testées dans une solution de H_2SO_4 (0,5M) afin de vérifier leur réponse électrochimique à « nu ». Après le traitement anodique dans NH_3 liq, une voltammétrie cyclique est effectuée sur l'électrode traitée. La comparaison des courbes $J = f(E)$ avant et après traitement anodique faite sous obscurité est présentée sur la figure 25 en milieu aqueux acide. On constate que les voltampérogrammes ne se superposent pas. Le film modifie donc la réponse électrochimique de InP en milieu aqueux.

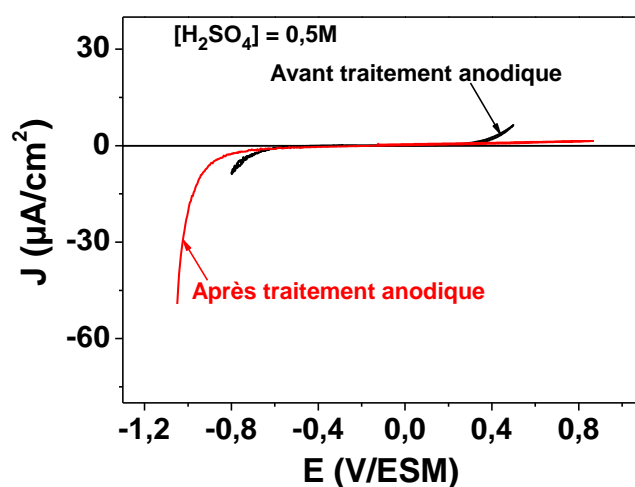


Figure 25 : Voltampérogrammes avant (en noir) et après traitement anodique (en rouge) de InP-n « 10^{15} » dans $[\text{H}_2\text{SO}_4] = 0,5\text{M}$ à l'obscurité. Milieu : acide, $\text{pH}=0,3$; $v = 20\text{mV/s}$; réf. : ESM ; température ambiante.

Le voltampérogramme de l'électrode après la formation du film présente un grand domaine sans courant de 1,6V alors que sur une électrode non traitée celui-ci est de 0,9V. La réduction des protons sur l'électrode modifiée s'effectue à une surtension négative de près de 230mV par rapport à une électrode non traitée. La réponse anodique est aussi modifiée. On

observe, une surtension positive de près de 500mV entre les deux voltampérogrammes. Le film semble induire une résistance de transfert de charge à l'interface aussi bien pour les polarisations conduisant à un courant anodique que cathodique.

b) Mesures de capacité.

L'étude de la réponse capacitive de l'électrode modifiée dans un solvant différent de l'ammoniac liquide (-55°C), apporte des informations sur la jonction InP traitée / milieu aqueux (acide). Cette étude permet de prévoir et/ou d'interpréter les réactions de transfert de charges à l'interface. L'étude de l'influence du film sur la réponse capacitive de InP est présenté sur la figure 26.

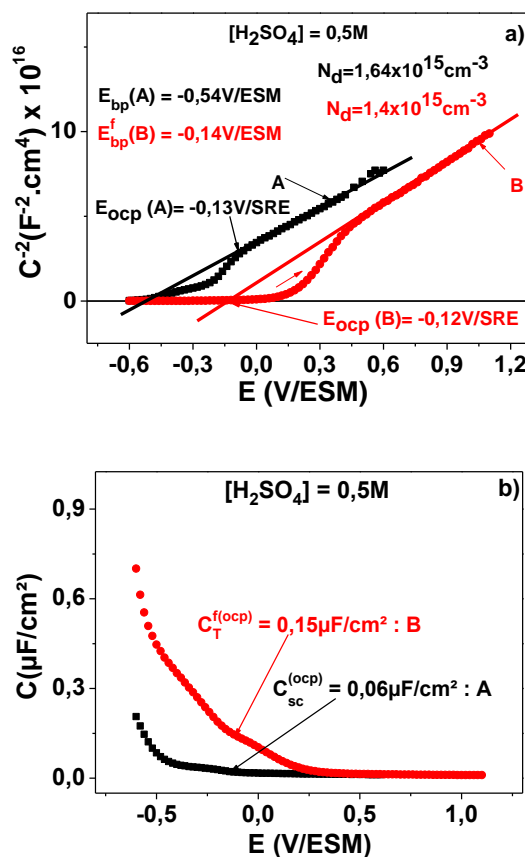


Figure 26 : (a) Droites de Mott-Schottky $C^{-2} = f(E)$, et (b) courbe $C = f(E)$ sur « 10^{15} » dans H_2SO_4 (0,5M), pour une fréquence de 1030Hz. A- Surface nu (non oxydé), B- Surface après traitement anodique sous éclaircissement dans NH_3 liquide (-55°C). Avec C_{sc}^{ocp} et $C_T^{f(ocp)}$ correspondant respectivement à la capacité avant et après traitement anodique au potentiel de repos (E_{ocp}). Milieu : acide, $\text{pH}=0,3$; $v = 20\text{mV/s}$; réf. : ESM ; température ambiante.

La droite de Mott-Schottky après traitement anodique présente une allure similaire à celle décrite dans NH₃ liq (-55°C) (fig.26.a), reflété par l'aplatissement de la représentation de cette dernière dans le domaine de déplétion de la surface désoxydée (de -0,6V/ESM à 0V/ESM). Un déplacement du potentiel de bande plates de près de 400mV est également observé après traitement. Cet aplatissement se traduit par une augmentation de C_T^f dans un domaine de potentiel compris entre -0,6V/ESM et 0V/ESM, c'est-à-dire pour une polarisation inférieure au E_{bp}^f (B), comme dans NH₃ liq. Toutefois, il est important de noter ici que l'ordre de grandeur de la $C_T^{f(ocp)}$ en milieu aqueux est 7 fois supérieure à celle observée dans NH₃ liq (fig.10.b). Cependant le rapport $C_T^{f(ocp)}/C_{sc}^{(ocp)}$ est similaire à celui déterminé en milieu NH₃ liq, confirmant ainsi le maintien du film malgré le changement de milieu. Au potentiel de repos, la capacité interfaciale $C_T^{f(ocp)}$ (capacité au potentiel de repos après traitement) est 2,5 fois supérieure à la $C_{sc}^{(ocp)}$ (capacité au potentiel de repos avant le traitement anodique). Par ailleurs, notons que d'une part la capacité de la surface traitée augmente et d'autre part que la capacité interfaciale au potentiel de repos ($C_T^{f(ocp)}$) est en situation d'accumulation comme les « 10^{18} » dans NH₃ liq. L'évolution linéaire de la $C^{-2} = f(E)$ est retrouvée pour des polarisations supérieures à 0V/ESM, caractéristique de la réponse capacitive du semiconducteur. Comme dans NH₃ liq, l'électrode traitée a recouvré un comportement linéaire de Mott-Schottky pour des polarisations supérieures au E_{bp}^f (B). Ces nombreuses similitudes avec NH₃ liq, confirme le maintien du film lors du changement de solvant. Ainsi les réponses capacitives de l'interface InP / film / H₂O (acide) restent proche de celles de l'interface InP / film / NH₃ liq (acide).

L'influence de la fréquence imposée sur les réponses capacitives des échantillons avant et après traitement a aussi été étudiée. Les résultats de cette étude sont présentés sur la figure 27.

Sur une surface sans film (non traitée dans NH₃ liq), la réponse capacitive varie très peu en fonction de la fréquence, surtout dans la région où la relation de Mott-Schottky est vérifiée (régime de déplétion) (fig.27.a). En revanche, sur InP traité (anodisation dans NH₃ liq) les réponses capacitives sont plus « dispersées » lorsque la fréquence varie. Le changement de fréquence conduit à une modification de la réponse capacitive en situation d'accumulation (-0,6V/ESM à 0V/ESM, soit $E < E_{bp}^f$ (B)) mais aussi dans le domaine de potentiel où la variation linéaire réapparaît ($E > 0V/SRE$, soit $E > E_{bp}^f$ (B)). En effet, malgré l'évolution linéaire des courbes $C^{-2} = f(E)$ dans cette région, on constate que plus la fréquence augmente, plus la pente de la droite de Mott-Schottky, dans ce domaine, se rapproche de celle d'un échantillon non traité (fig.27.c et d).

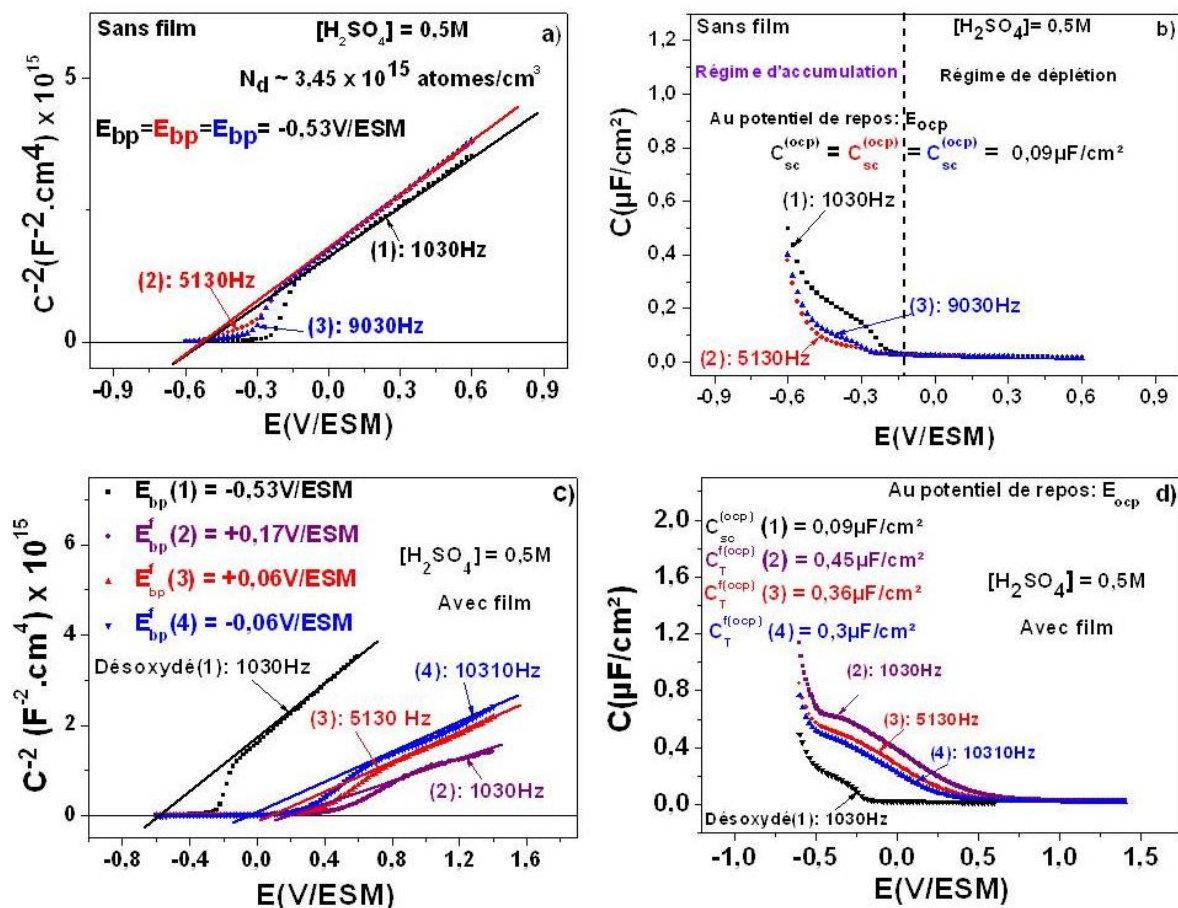


Figure 27 : Courbes de capacité pour différentes fréquences en milieu aqueux, H₂SO₄ (0,5M), sur « 10¹⁵ », avant et après traitement anodique sous éclaircissement dans NH₃ liq (- 55°C). (a) Droites de Mott-Schottky ($C^{-2} = f(E)$) sur une surface sans film; (b) Courbe de capacité en fonction de la polarisation sur une surface sans film; (c) Droites de Mott-Schottky ($C^{-2} = f(E)$) après formation du film; (d) Courbe de capacité en fonction du potentiel de polarisation, après formation du film. Milieu : acide, pH=0,3; $v = 20mV/s$; réf. : ESM ; température ambiante, à l'obscurité.

Au potentiel de repos, on observe une baisse de la valeur de $C_T^{f(ocp)}$ lorsque la fréquence augmente (fig. 27.d). Nous mesurons pour une fréquence égale à 10310Hz une $C_T^{f(ocp)}$ égale à 0,3 $\mu F/cm^2$, alors que cette dernière est égale à 0,45 $\mu F/cm^2$ pour une fréquence imposée de 1030Hz. Cette dépendance de la capacité des électrodes traitées dans NH₃ liq avec la fréquence a également été mise en évidence en milieu HCl (0,1M) [5]. La variation de la réponse capacitive de l'interface en fonction de la fréquence sur InP traité constitue un comportement caractéristique d'un film passivant en surface [27].

2) Influence du photocourant sur la stabilité du film : spectrométrie optique de photons générés par un plasma à couplage inductif (ICP-OES).

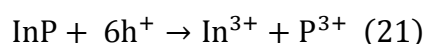
Dans le chapitre 2 nous avons montré que selon la méthode électrochimique (voltampérométrie, chronoampérométrie et chronopotentiométrie), le rendement faradique fluctue entre la quantité minimale de charge nécessaire à la formation du film et les rapports XPS caractéristiques de la formation d'un film couvrant ($P^{133}/P^{InP} = 1$ ou $(N+P^{133})/(P^{InP}+In) = 1,43$). Ce résultat a été confirmé quel que soit le taux de dopage. Nous sommes parvenus à trouver les conditions électrochimiques optimales pour l'obtention du meilleur rendement électrochimique. En effet, la chronopotentiométrie rassemble les conditions idéales dès lors qu'un traitement « doux » est appliqué à l'interface, à savoir sous éclaircissement et sous une faible densité de courant ($J = 1\mu A/cm^2$). Cette technique permet une couverture totale de la surface pour une charge anodique avoisinant $0,3mC/cm^2$. Cette charge est significative car elle correspond au déplacement chimique d'une monocouche pour un mécanisme électrochimique impliquant environ 3,5 trous. Ces fluctuations du rendement en fonction de la technique électrochimique ont été détaillées dans le chapitre 2. Les variations du rendement faradique découlent de l'existence de réactions « annexes » au cours de la formation du film. Deux hypothèses ont été émises à l'issue du chapitre 2 :

- Equilibre stationnaire de dissolution / formation du film.
- Oxydation du solvant (NH₃).

La première hypothèse (dissolution du film et reformation du film) conduirait à la présence de sel d'indium (In^{3+}) dans l'électrolyte. En revanche la deuxième hypothèse devrait réduire de manière significative la quantité de sel d'indium dans l'électrolyte. Pour authentifier l'une ou l'autre des hypothèses nous avons utilisé un ICP-OES. Cet appareil de quantification permet la détection d'éléments de l'ordre du $\mu g/L$ en phase liquide. Il s'avère donc être l'instrument idéal pour la détection d'éventuels ions In^{3+} en solution suite au traitement anodique dans NH₃ liq. La figure 28 montre les différents traitements anodiques effectués sur des électrodes « 10^{15} » en milieu aqueux acide (fig.28.a) et NH₃ liq (fig.28.b) pour des analyses par ICP-OES. L'expérience d'anodisation en milieu aqueux est réalisée dans la même cellule et les mêmes conditions d'éclaircissement que dans l'ammoniac liquide,

c'est-à-dire en utilisant la même fibre optique et le bain réfrigéré (cryostat) à température ambiante. La comparaison dans les deux électrolytes est essentielle, car en milieu aqueux seule la dissolution de InP est observé en milieu acide [28]. En milieu aqueux acide, sur le palier de photocourant anodique on fixe un potentiel de polarisation ($E_{\text{imposé}} = 0,4\text{V/ESM}$) sur InP. La densité de courant est stable en fonction du temps, on en déduit ainsi la charge consommée à l'interface. Après avoir réalisé la vague anodique sous éclaircissement, la chronoampérométrie sous éclaircissement est aussi réalisée dans NH₃ liq au potentiel + 1,65V/SRE (figure insérée 28.b) Contrairement aux « 10¹⁸ », le choix des « 10¹⁵ » est conditionné par le fait qu'ils offrent une plus large gamme de potentiel, au cours de l'anodisation, évitant la zone de dissolution totale observée sur les « 10¹⁸ » [22,25,29].

Nous avons effectué une anodisation sous éclaircissement d'une électrode « 10¹⁵ » sans film dans une solution aqueuse de H₂SO₄ (0,5M), afin d'avoir un comportement de référence (fig.28.a), pour permettre la comparaison avec le milieu NH₃ liq. En effet, en milieu aqueux acide la dissolution s'opère selon un mécanisme à 6 trous, suivant la relation (21) ci-dessous [28] :



À partir de la loi de Faraday, on peut donc déduire ainsi la masse d'indium théorique en fonction de la charge anodique, en utilisant la relation ci-dessous :

$$m_{\text{In}^{3+}} = \frac{Q}{F} \times \frac{M}{6} \quad (22)$$

Avec :

Q : charge consommée (C/cm²)

M : masse molaire de InP (g/mol)

F : constante de faraday (96500C/mol)

$m_{\text{In}^{3+}}$: masse d'indium dissous (g)

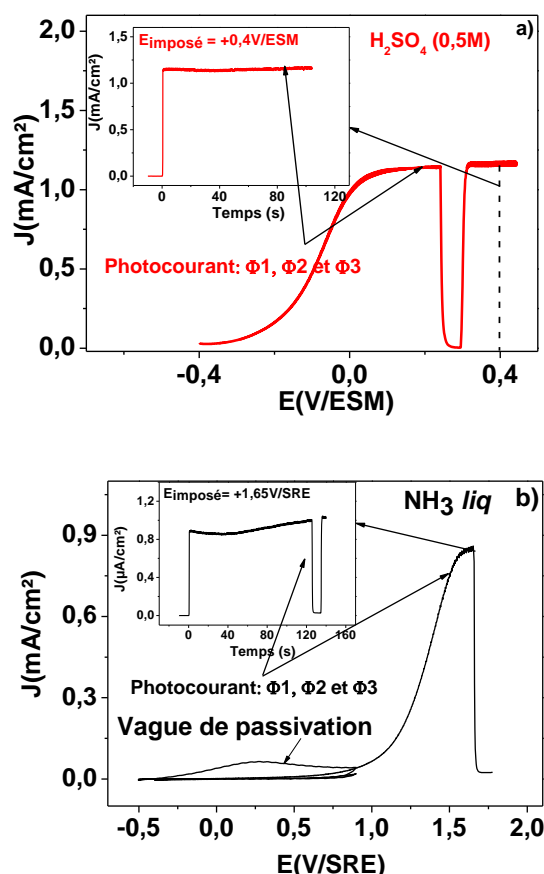


Figure 28 : (a) Voltampérogramme en courant anodique sur « 10^{15} » dans H_2SO_4 (0,5M) sous éclairage. (b) Voltampérogramme en courant anodique sur « 10^{15} » dans l'ammoniac liquide. Milieu : acide, $\text{pH}=1$; $[\text{NH}_4\text{Br}] = 0,1\text{M}$; $v = 20\text{mV/s}$; réf : SRE ; $T = - 55^\circ\text{C}$, sous éclairage. Figure insérée : (a) chronoampérogramme ($E_{\text{imposé}} = + 0,4\text{V/ESM}$) en oxydation sur « 10^{15} » dans H_2SO_4 (0,5M), sous éclairage. (b) chronoampérogramme ($E_{\text{imposé}} = +1,65\text{V/SRE}$) en oxydation sur « 10^{15} » dans l'ammoniac liquide sous éclairage. Milieu : acide, $\text{pH} = 1$; $[\text{NH}_4\text{Br}] = 0,1\text{M}$; réf : SRE. $T = - 55^\circ\text{C}$.

Afin d'observer l'effet du flux lumineux sur une surface non traitée et après anodisation, trois flux ont été appliqués à l'interface : $\Phi 1$, $\Phi 2$, $\Phi 3$ (où $\Phi 3 < \Phi 1 < \Phi 2$). À chacun de ces flux est associé une densité de courant anodique : J_1 , J_2 et J_3 (où $J_3 < J_1 < J_2$)

Après traitement anodique dans NH_3 liq, la solution est évaporée graduellement jusqu'à atteindre la température ambiante. L'ensemble des sels sont soigneusement récupérés en milieu H_2SO_4 (0,5M). Les résultats des analyses par ICP-OES des solutions récupérées sont présentés sur la figure 29.

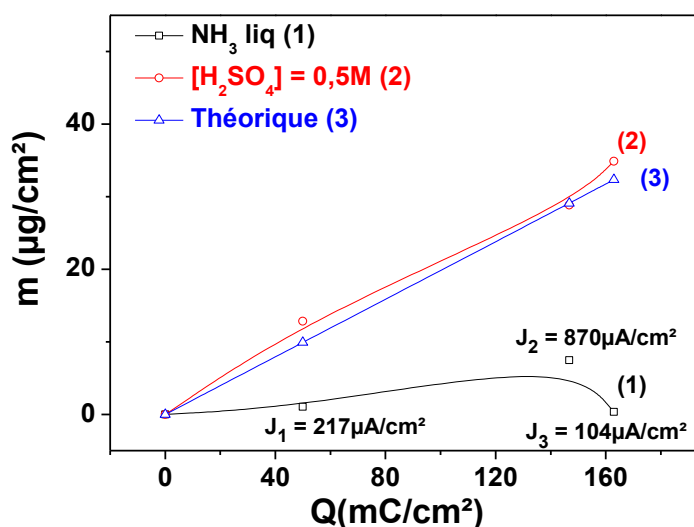


Figure 29 : Evolution de la masse d'indium détectée en fonction de la charge anodique et de la densité de photocourant appliquée au cours du traitement anodique sur InP-n « 10^{15} » en milieu NH_3 liq (carrée noire), en milieu aqueux acide ($[\text{H}_2\text{SO}_4] = 0,5\text{M}$ cercle rouge) et masse théorique (triangle bleu) calculée grâce à la loi de Faraday (relation (21)).

Une évolution linéaire de la quantité d'ion In^{3+} en fonction de la charge anodique est observée en milieu aqueux. Il est important de noter que cette évolution linéaire se superpose avec celle attendue par la théorie. La masse détectée en milieu aqueux acide provient donc uniquement de la dissolution anodique de InP-n (relation (20)). Notons aussi que cette évolution linéaire en milieu aqueux n'est pas perturbée par la variation de la densité de courant (J). En milieu aqueux, la dissolution de InP ne dépend que de la charge anodique. En revanche, l'évolution de la masse d'indium détectée en fonction de la charge anodique dans l'ammoniac est très différente de celle obtenue en milieu aqueux. En effet, à charge identique la masse d'ion In^{3+} est très faible après traitement anodique dans NH_3 liq. Les valeurs de masses détectées après les différents traitements anodiques effectués en milieu aqueux ($[\text{H}_2\text{SO}_4] = 0,5\text{M}$) et NH_3 liq, en fonction des paramètres expérimentaux (charge Q , et densité de courant J) ont été retranscrits dans le tableau 3.

	M ₁ (μg/cm ²) J ₁ = 217μA/cm ² (Q=50mC/cm ²)	M ₂ (μg/cm ²) J ₂ = 870μA/cm ² (Q=147mC/cm ²)	M ₃ (μg/cm ²) J ₃ = 104μA/cm ² (Q=163mC/cm ²)
(2) [H ₂ SO ₄] = 0,5M	12,85	28,85	34,88
(3) NH ₃ liq	1,04	7,04	0,34
(3)/(2)	0,08	0,24	0,01

Tableau 3 : Tableau récapitulatif des valeurs de masse d'indium détecté par ICP-OES après anodisation en milieu [H₂SO₄] = 0,5M et NH₃ liq pour différentes charges et photocourant (J₁, J₂ et J₃).

Le tableau 3 révèle que la masse détectée après anodisation dans NH₃ liq est très faible par rapport à celle obtenue en milieu aqueux et réalisée dans les mêmes conditions expérimentales. Le rapport entre la masse d'indium détectée après anodisation dans NH₃ liq et dans H₂SO₄ (0,5M) est très faible. En effet, ce dernier est inférieur à 0,25 malgré une densité de courant très importante (J₂ = 870μA/cm²), et une charge importante (Q = 147mC/cm²). Ce résultat ne peut s'expliquer que par des mécanismes différents lors de la polarisation de InP dans ces deux solvants.

Par ailleurs dans NH₃ liq, on observe une légère augmentation de la quantité d'indium détectée en fonction de la densité de courant. Cette dernière est directement associée au flux lumineux soumis à l'interface. Cette augmentation est réelle mais reste très faible par rapport à la masse d'indium détectée en milieu H₂SO₄ ((3)/(2) = 0,24). Contrairement au résultat obtenu en milieu H₂SO₄ (0,5M), la masse de In³⁺ détectée après l'anodisation sous Φ₃ (J₃ = J₂/8 ; Q = 163mC/cm²) est presque 20 fois plus petite que celle obtenue après traitement anodique sous Φ₂ (J₂ ; Q = 147mC/cm²), malgré une charge plus importante. Il semble donc que dans le cas de la photo-oxydation dans l'ammoniac liquide, la densité de courant à l'interface peu devenir un facteur discriminant. En milieu NH₃ liq, nous avons démontré que les charges anodiques sont majoritairement impliquées dans la formation du film. Dans le chapitre 2, nous avons démontré quel que soit la technique électrochimique utilisée, que le film recouvre entièrement la surface pour des charges anodiques très contrastée. En effet, pour des échantillons « 10¹⁸ » nous avons montré qu'une charge de 0,3mC/cm² est suffisante par

chronopotentiométrie en conditions « douce » ($J = 1\mu\text{A}/\text{cm}^2$), alors qu'elle est autour de $4\text{mC}/\text{cm}^2$ par voltammétrie cyclique et qu'elle peut atteindre $20\text{mC}/\text{cm}^2$ par chronoampérométrie ($E = 1,45\text{V}/\text{SRE}$). Cependant pour des échantillons « 10^{15} » un photocourant stationnaire réapparaît pour des surtensions plus élevées ($E > +1,5\text{V}/\text{SRE}$). Sur ce palier de photocourant où le potentiel est fixé ($E = 1,65\text{V}/\text{SRE}$), la chronoampérométrie implique des charges anodiques variant de $50\text{mC}/\text{cm}^2$ à $163\text{mC}/\text{cm}^2$. Les charges mises en jeu à l'interface après la formation du film sont donc significatives. La question est donc de savoir dans quel type de réaction électrochimique ces charges anodiques sont elles impliquées.

Les résultats présents sur la figure 29 permettent de renoncer à l'hypothèse selon laquelle le surplus de charge conduirait de façon à l'équilibre stationnaire de formation/dissolution du film. En effet, cette hypothèse impliquerait une détection d'indium bien plus importante que celle observée expérimentalement (tableau 3). En effet, pour une charge conséquente ($Q = 163\text{mC}/\text{cm}^2$), et une densité de courant (J_3) égale à $104\mu\text{A}/\text{cm}^2$, nous ne détectons quasiment pas d'indium (présent sous forme de trace). L'hypothèse de l'équilibre stationnaire de dissolution / formation du film étant écartée, la seule réaction dans laquelle interviendrait le surplus de charge serait l'oxydation des molécules d'ammoniac en N_2 sur l'électrode de InP traitée. Ce résultat est majeur, car il devient possible d'oxyder le solvant sur un semiconducteur petit gap ($E_g < 3,5\text{eV}$) lorsque ce dernier est recouvert par un film de type polyphosphazène.

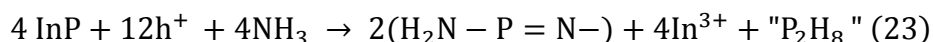
Les résultats révélés par le tableau 3, tendent à valider l'hypothèse de l'oxydation du solvant après formation du film sur InP.

Fort de tous ces résultats, nous pouvons donc proposer un mécanisme de formation du film de polyphosphazène sur InP :

- 1^{er} étape : Une dissolution partielle du matériau par les trous (h^+) migrant en surface sous l'action de la polarisation. InP étant un semiconducteur petit gap ($1,35\text{eV}$), l'arrivée des trous (h^+) fragilisent les liaisons Indium-Phosphore C'est une réaction de transfert de trous, donc une réaction électrochimique.
- 2^{ème} étape : Sur cette surface, pourrait s'opérer l'adsorption de NH_3 due à son fort caractère nucléophile. Il s'agirait donc d'une réaction de chimisorption.
- 3^{ème} étape : Sous l'effet de la polarisation les trous migrants en surface provoqueraient l'oxydation partielle de l'ammoniac adsorbé en surface. Cette étape conduirait à la structuration du film et à sa progression sur la surface de InP (évolution du taux de couverture).

Ces 3 étapes ont été mises en évidence par les différentes méthodes utilisées pour la formation du film. Le mécanisme de formation du film pourrait donc être de type ECE (« Electrochimique-Chimique-Electrochimique »)

À partir de la charge minimum déterminée en mode chronopotentiométrie dans les chapitres 2 et 3 ($0,25 > Q > 0,3 \text{ mC/cm}^2$), et de la stœchiométrie, il est possible de supposer la réaction de formation du film suivante :



Durant ce chapitre, nous avons montré grâce aux mesures de capacité faite sur plusieurs échantillons désoxydés, que l'interface InP / NH₃ liq est très stable. Cette stabilité traduit d'une procédure de désoxydation efficace, permettant ainsi de disposer d'un échantillon remarquable pour l'anodisation. Après le traitement anodique, l'allure des courbes $C^{-2} = f(E)$ et $C = f(E)$ sont modifiées, et ce peu importe le taux de dopage. L'anodisation de InP-n (« 10^{18} » et « 10^{15} ») dans NH₃ liq entraîne un aplatissement des droites de Mott-Schottky et une augmentation de la capacité interfaciale (C_T^f), dans le domaine de potentiel inférieur au nouveau potentiel de bandes plates (E_{bp}^f) c'est-à-dire dans la zone d'accumulation. L'interface « 10^{18} » modifiée (InP + film) est clairement en accumulation au potentiel de repos. On est donc en présence d'une densité théorique de charge élevée en surface comme dans le cas de l'interface métal/électrolyte. De plus, la capacité reste constante pour une polarisation dans la zone d'accumulation. L'interface modifiée par le film de polyphosphazène semble se comporter comme une structure de type EIS (Electrolyte-Insulator-Semiconductor). La charge appliquée durant le traitement anodique influe sur la valeur $C_T^{f(ocp)}$ et sur l'allure de la courbe $C_T^f = f(E)$. L'étude du rapport $C_T^{f(ocp)}/C_{sc}^{(ocp)}$ se révèle être une excellente sonde pour l'étude du taux de couverture du film à la surface de InP. Grâce au couplage avec les analyses XPS, nous avons montré que quel que soit le taux de dopage, le film est couvrant lorsque ce rapport est proche de 2,4. Les mesures de photopotential ont mis en évidence un comportement de type condensateur de l'interface modifiée.

Le maintien du déplacement de E_{bp} malgré le changement de milieu (passage du milieu NH₃ liq au milieu aqueux) traduit une stabilité chimique du film.

L'analyse par ICP-OES des solutions après anodisation dans H₂SO₄ (0,5M) montre une augmentation de la masse d'indium détectée avec la quantité de charge consommée. Par

contre, après le traitement anodique d'un échantillon de InP dans NH_3 liq la quantité de In^{3+} détectée par ICP-OES est très faible. Toutefois, elle dépend légèrement de l'intensité de flux appliquée (liée à la densité de courant) lors de l'anodisation. Ces résultats suggèrent un mécanisme de réaction d'anodisation différent selon le milieu. L'ensemble des résultats présentés dans ce manuscrit couplés à ceux obtenus après les analyses des solutions par ICP-OES ont permis de confirmer l'oxydation de NH_3 en N_2 sur l'électrode de InP-n traitée.

Références :

- [1] thèse de doctorat de Ngoc-Chang QUACH-VU "Croissance et Caractérisation D'Oxydes Minces Photogénérés Electrochimiquement sur n-InP," Université de Versailles Saint-Quentin-En-Yvelines, 2005.
- [2] Simon, N.; Quach, N. C.; Gonçalves, a. M.; Etcheberry, A. *J. Electrochem. Soc.* **2007**, *154*, H340.
- [3] Simon, N.; Gerard, I.; Mathieu, C.; Etcheberry, A. *Electrochim. Acta* **2002**, *47*, 2625–2631.
- [4] Simon, N.; Santinacci, L.; Decorse-Pascanut, C.; Jaskierowicz, S.; Etcheberry, A. *Comptes Rendus Chim.* **2008**, *11*, 1030–1036.
- [5] thèse de doctorat Ali, O. E. L. "étude du comportement chimique et électrochimique de InP recouvert d'un film de phosphazène en milieu aqueux," Université de Versailles Saint-Quentin, 2012.
- [6] thèse de doctorat de D.Guyomard. "Intérêt de l'ammoniac liquide et de milieux apparentés pour l'étude fondamentale de photo-électrodes semi-conductrices", Université paris 6, 1985.
- [7] Van Amerongen, G.; Guyomard, D.; Herlem, M.; Heindl, R.; Sculfort, J.-L. *Sol. Energy Mater.* **1981**, *4*, 435–441.
- [8] Sculfort, J. Lou; Guyomard, D.; Herlem, M. *Electrochim. Acta* **1984**, *29*, 459–465.
- [9] Gonçalves, a.-M.; Mathieu, C.; Herlem, M.; Etcheberry, A. *Electrochim. Acta* **2010**, *55*, 7413–7418.
- [10] Gerischer, H. *Electrochim. Acta* **1990**, *35*, 1677–1699.
- [11] Yu, H.-Z.; Morin, S.; Wayner, D. D. M.; Allongue, P.; Henry de Villeneuve, C. *J. Phys. Chem. B* **2000**, *104*, 11157–11161.
- [12] Simon, N.; Gérard, I.; Vigneron, J.; Etcheberry, A. *Thin Solid Films* **2001**, *400*, 134–138.
- [13] Njel, C.; Goncalves, A.-M.; Aureau, D.; Mercier, D.; Etcheberry, A. *ECS Trans.* **2013**, *53*, 93–98.
- [14] Marin, F. I. thèse de Franscico Iranzo Marin "Etude des mecanismes de decapage du tellurure de cadmium en presence d'ions ceriques ou ferricyanures. Apport du couplage mesures electrochimiques/analyse de surface," Université de Paris 6., 1995.
- [15] Dhaoui, W.; Bouzitoun, M.; Zarrouk, H.; Ouada, H. Ben; Pron, A. *Synth. Met.* **2008**, *158*, 722–726.
- [16] Preetha, R.; Rani, K.; Veeramani, M. S. S.; Fernandez, R. E.; Vemulachedu, H.; Sugan, M.; Bhattacharya, E.; Chadha, A. *Sensors Actuators B Chem.* **2011**, *160*, 1439–1443.
- [17] Lincot, D.; Vedel, J. *J. Electroanal. Chem. Interfacial Electrochem.* **1984**, *175*, 207–222.

- [18] Lincot, D.; Vedel, J. J. *Cryst. Growth* **1985**, 72, 426–431.
- [19] Lincot, D.; Vedel, J. J. *Electroanal. Chem. Interfacial Electrochem.* **1987**, 220, 179–200.
- [20] Gonçalves, a.-M.; Mathieu, C.; Herlem, M.; Etcheberry, a. *Electrochim. Acta* **2010**, 55, 7413–7418.
- [21] Iranzo-Marín, F.; Debiemme-Chouvy, C.; Herlem, M.; Sculfort, J.-L.; Etcheberry, A. J. *Electroanal. Chem.* **1994**, 365, 283–287.
- [22] Thèse de doctorat de Seitz, O. “Comportement anodique des semiconducteurs III-V dans l’ammoniac liquide,” Versailles Saint-Quentin-en-Yvelines, 2004.
- [23] thèse de doctorat de Eb, A. Le rôle de la chimie interfaciale sur la porosification anodique de InP-n dans l’ammoniac liquide., Université de Versailles Saint-Quentin en Yvelines, 2009, Vol. 204.
- [24] Eb, A.; Gonçalves, A.-M.; Santinacci, L.; Mathieu, C.; Etcheberry, A. *Comptes Rendus Chim.* **2008**, 11, 1023–1029.
- [25] Gonçalves, A.-M.; Santinacci, L.; Eb, A.; David, C.; Mathieu, C.; Herlem, M.; Etcheberry, A. *Phys. status solidi* **2007**, 204, 1286–1291.
- [26] Gonçalves, a.-M.; Njel, C.; Mathieu, C.; Aureau, D.; Etcheberry, A. *Thin Solid Films* **2013**, 538, 21–24.
- [27] Paola, A. Di. *Electrochim. Acta* **1989**, 34, 203–210.
- [28] Preusser, S.; Herlem, M.; Etcheberry, A.; Jaume, J. *Electrochim. Acta* **1992**, 37, 289–295.
- [29] Eb, A.; Chimie, D.; Ilv, L. 7174, 1–2.

Conclusions et Perspectives

Conclusions et Perspectives.

L'étude de la croissance d'un film passivant de type phosphazène sur InP-n dans l'ammoniac liquide (-55°C) sous éclairage a été mise en évidence durant ces travaux de thèse, et ceci quelle que soit la méthode électrochimique utilisée (voltammétrie cyclique, chronopotentiométrie, chronoampérométrie). Le choix de travailler sous flux lumineux est essentiel pour le suivi de la formation du film sur le semiconducteur de type n car il met en jeu les porteurs minoritaires (les trous) donnant lieu à un photocourant lors des traitements anodiques. Chacune de ces techniques a apporté des éléments déterminants pour la compréhension du mécanisme de nitruration de la surface de InP par voie humide (anodisation en milieu NH_3 *liq*) :

- Le mode potentiostatique ($J = f(t)$) a révélé la présence d'un phénomène de désactivation de la surface dépendant de la charge appliquée au cours du traitement anodique. Nous avons ainsi pu déterminer une constante de désactivation, dont la valeur seuil est égale $-2 \times 10^{-2} \text{ s}^{-1}$. Cette désactivation est associée à la formation du film en surface.
- L'étude de l'évolution de la courbe galvanostatique ($E = f(t)$, avec $J \leq 1 \mu\text{A}/\text{cm}^2$) couplée aux analyses XPS (suivi des rapports atomiques), a permis la mise en évidence de deux réactions électrochimiques distinctes lors de la formation du film.
- La variation de l'intensité de pic observée par voltammétrie cyclique ($J = f(E)$) en fonction de la vitesse de balayage montre que l'évolution du courant anodique est limitée par l'adsorption d'espèces électroactives à la surface du semiconducteur. Il existe donc une étape chimique d'adsorption au cours de la formation du film. Cette étape est associée à l'adsorption de l'ammoniac, qui est due à son caractère nucléophile. L'évolution du potentiel du pic en fonction de la vitesse de balayage a permis de vérifier que le courant est limité par le transfert de charges à l'interface. Ce résultat est en effet confirmé en mode potentiostatique où l'évolution de la courbe $J = f(t)$ ne vérifie pas la loi de Cottrell. Par ailleurs, l'oxydation des ions Br^- (sel de fond) a été écartée au cours du traitement anodique.

Le contrôle des charges anodiques consommées lors du traitement électrochimique couplé à l'XPS est déterminant dans ce travail de thèse. L'anodisation par électrochimie d'un

échantillon de InP démontre à la surface l'apparition d'une composante azote et d'un pic haute énergie sur le spectre du phosphore 2p. L'analyse XPS d'une électrode traitée (n ou p , « 10^{18} » ou « 10^{15} ») montre la présence d'une double structure de l'azote, caractéristique de la présence de deux environnements distincts (« $-N=P$ » et « H_2N-P »). La caractérisation XPS des différents échantillons traités, révèle des rapports atomiques constants et reproductibles quelle que soit la procédure électrochimique utilisée (voltammétrie cyclique, chronoampérométrie, chronopotentiométrie). Par ailleurs, après traitement anodique, la matrice de InP est toujours visible, démontrant ainsi que le film de type phosphazène est mince (de l'ordre de la monocouche).

Le contrôle de la charge anodique par électrochimie est déterminant car il démontre une variation du taux de couverture (θ) du film sur la surface de InP grâce aux analyses XPS. En fonction de la méthode électrochimique, la surface est entièrement recouverte par le film ($\theta = 1$) pour des charges anodiques très différentes. Il apparaît en effet qu'une charge proche de 4mC/cm^2 est nécessaire par voltammétrie cyclique ainsi que par chronoampérométrie alors qu'une charge aux alentours de $0,3\text{mC/cm}^2$ suffit par chronopotentiométrie pour assurer une couverture totale du film sur le semiconducteur. Bien que les charges consommées à l'interface soient différentes en fonction de la méthode électrochimique pour atteindre une couverture θ égal à 1, les rapports atomiques de surface sont reproductibles et se stabilisent autour de valeurs caractéristiques de l'interface modifiée. En effet, le rapport N/P^{133} est égale à 2 alors qu'il est de 1 pour P^{133}/P^{InP} , de 1,1 pour In/P^{InP} , et de 1,43 pour $(N+P^{133})/(P^{\text{InP}}+\text{In})$.

Lorsque les charges anodiques sont supérieures aux valeurs seuils pour θ égal à 1 ($0,3\text{mC/cm}^2$ pour la chronopotentiométrie et 4mC/cm^2 pour la voltammétrie cyclique et la chronoampérométrie), aucune modification significative de ces rapports atomiques de surface n'est constatée. En effet, les rapports restent constants malgré une forte variation de la charge anodique (Q) : $0,3\text{mC/cm}^2 < Q < 21,3\text{mC/cm}^2$. Par ailleurs, lorsque θ est égal à 1, ces rapports sont stables et reproductibles quels que soient le pH (1 et 16,5), le taux de dopage (10^{18} et 10^{15}) et le type de dopage ($-n$ et $-p$) de InP au cours l'anodisation. Ce résultat est majeur puisqu'il démontre que le mécanisme de formation du film est indépendant du pH, de la quantité de dopants et du type de dopage.

Nous avons également réussi à mettre en évidence le rôle protecteur du film vis-à-vis de son oxydation à l'air ($> 2\text{ans}$), démontrant par la même occasion son caractère passivant et entièrement couvrant. Contrairement aux autres techniques électrochimiques employées, la chronopotentiométrie à faible densité de courant ($J \leq 1\mu\text{Acm}^2$) permet l'obtention d'un taux de couverture (θ) égal à 1 pour la plus faible charge anodique ($0,3\text{mC/cm}^2$). Cette technique

« douce » écarte ainsi les réactions dites secondaires. Le couplage des analyses XPS avec les mesures électrochimiques obtenues par chronopotentiométrie, révèle que l'épaisseur du film est très probablement de l'ordre de la monocouche. Le nombre de trous impliqué dans la réaction de formation d'une molécule de phosphazène sur une molécule de InP est compris entre 2 et 3 trous. La variation de l'allure des spectres atomiques en fonction de la charge ($Q < 0,5 \text{ mC/cm}^2$) a permis de supposer que le mécanisme de formation du film de polyphosphazène à la surface de InP-n est probablement du type « nucléation - croissance » à deux dimensions.

Toutefois, par voltammétrie cyclique ou par chronoampérométrie on obtient $\theta = 1$ pour une charge anodique 10 fois supérieures à celle mise en jeu par le mode galvanostatique. Dans ces conditions, la formation du film, révèle la présence d'au moins une réaction secondaire. L'utilisation de semiconducteur dopé « 10^{15} » a été déterminant dans ce travail de thèse. Après formation du film sur « 10^{15} », un photocourant stationnaire est observé avec une surtension de plus de 1V par rapport au potentiel de bandes plates de l'interface modifiée InP/film. Ce résultat est majeur car il démontre que les trous photogénérés sous l'action d'une courbure de bande suffisante restent photoélectroactifs malgré la présence du film. En effet, on observe de façon reproductible un photocourant anodique stationnaire après la vague anodique sur « 10^{15} ». L'analyse par ICP-OES de la solution dans laquelle s'est déroulée l'anodisation, nous a permis de démontrer que la réaction secondaire correspond à l'oxydation de l'ammoniac puisque la dissolution de InP est clairement écartée après formation du film en surface (absence d'indium). C'est la première fois qu'un semiconducteur à petit gap ($E_g < 3 \text{ eV}$) parvient à oxyder le solvant. Notons néanmoins que ce comportement spectaculaire n'est possible qu'après modification de l'interface (formation du film). Par ailleurs, l'oxydation de l'ammoniac n'est possible que si la densité de courant n'excède pas $100 \mu\text{A/cm}^2$. Au-delà, l'indium est détecté par l'analyse ICP-OES démontrant ainsi la « déstructuration » du film couplée à la dissolution de la matrice rendue alors accessible. Il semble donc que lorsque l'on applique un potentiel (voltammétrie cyclique et chronoampérométrie), la forte quantité de charge présente en surface entraîne la formation de petits îlots de « phosphazène » sur lesquelles en parallèle de la croissance du film, s'effectue l'oxydation de NH_3 en N_2 . Ces nuclei (InP + film), semblent donc catalyser la réaction d'oxydation du solvant. L'activité catalytique de ces îlots nécessite la présence d'une densité de courant élevée à la surface, si ce n'est pas le cas l'interface va privilégier la formation du film. C'est effectivement ce que nous observons en mode chronopotentiométrique à faible densité de courant. L'augmentation de la densité de courant appliquée en mode

galvanostatique entraîne une augmentation de la charge (Q_c) nécessaire pour l'obtention d'un film couvrant ($\theta = 1$). En effet pour $\theta = 1$, lorsque la densité de courant imposée (J_{imp}) est égale à $10\mu A/cm^2$, $Q_c = 1mC/cm^2$ [1], alors que pour $J_{imp} \leq 1\mu A/cm^2$, la charge Q_c est comprise entre 0,2 et $0,3mC/cm^2$ [2].

L'étude rigoureuse de la croissance du film de phosphazène par voltammétrie cyclique, chronopotentiométrie et chronoampérométrie effectuée durant ces travaux de thèse nous a permis de définir un mécanisme de formation d'un film de type phosphazène, ce dernier peut être divisée en 3 étapes :

- **1^{ère} étape : Arrivée des trous (h^+) à la surface du phosphore d'indium (semiconducteur petit gap) qui entraîne une dissolution partielle de ce dernier. C'est une étape électrochimique (E).**
- **2^{ème} étape : Adsorption chimique des molécules électroactives NH_3 . Elle résulte d'une attaque nucléophile de NH_3 sur la surface positive (l'arrivée des trous rend la surface plus électrophile). Cette étape est purement chimique (C).**
- **3^{ème} étape : Oxydation partielle des molécules adsorbées permettant ainsi la formation des nucléis (InP + film). C'est une étape électrochimique (E). Les nuclei (InP + film) sont alors le siège de l'activation de l'oxydation totale de NH_3 en N_2 . Si la densité de courant est faible les nucléis (InP + film) recouvrent d'abord l'ensemble de la surface avant d'effectuer l'oxydation totale de l'ammoniac.**

Le mécanisme de formation du film de phosphazène sur InP est donc de type ECE.

Le schéma récapitulatif du mécanisme réactionnel est représenté sur la figure 1.

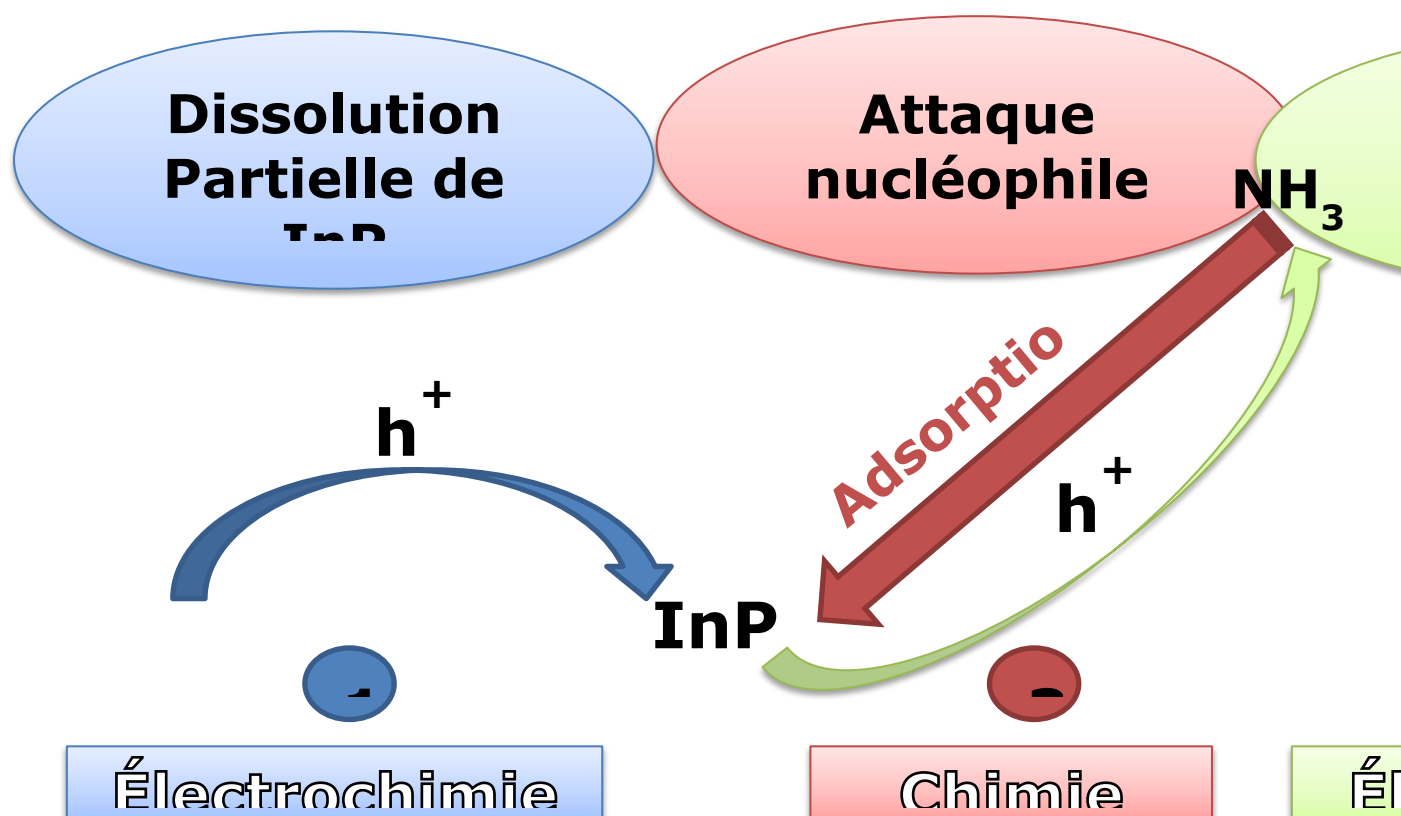


Figure 1 : schéma récapitulatif de la formation du film par le mécanisme ECE proposé.

Ces travaux ont permis de constater que les trous (h^+) et le solvant sont impliqués dans le processus de nitruration de la surface de InP par voie électrochimique. L'excellente stabilité à l'air et électrochimique de InP traité dans l'ammoniac liquide (-55°C), font de cette méthode de passivation un mode de nitruration très prometteur pour la fabrication de dispositifs à base de InP [3,4].

Durant ces travaux de thèse, nous avons montré grâce aux mesures de capacité interfaciale ($C = f(E)$) sur des échantillons désoxydés, que l'interface InP/NH₃ *liq* est très stable. Cette stabilité traduit une procédure de désoxydation efficace. Fort de cette maîtrise, l'étude d'un nouveau paramètre que constitue l'évolution de l'allure des courbes $C = f(E)$ après le traitement anodique, s'est révélée déterminant pour le suivi *in situ* de l'interface au cours de la formation du film (C_T^f). Après traitement anodique, l'allure des courbes $(C_T^f)^{-2} = f(E)$ et $C_T^f = f(E)$ ont évolué de manière significative, et ce peu importe le taux de dopage. L'anodisation de InP-n ($\ll 10^{18}$ » et $\ll 10^{15}$ ») dans NH₃ *liq* entraîne un aplatissement des droites de Mott-Schottky correspondant à une forte augmentation de la capacité interfaciale. Ce comportement est associé à la formation du film en surface. Cette augmentation de la capacité interfaciale conduit le semiconducteur en situation d'accumulation. Ce résultat est confirmé par l'absence de photopotential après anodisation. En appliquant, une surtension positive ($> 1\text{V}$), l'interface bascule progressivement du régime d'accumulation au régime de déplétion. La réponse capacitive du semiconducteur est alors recouverte en régime de déplétion. Cette dernière est alors décalée de près de 1 volt par rapport à la surface nue. Au cours de la formation du film on observe ainsi un remarquable déplacement du potentiel de bandes plates. Ce type de comportement peut associer le film de phosphazène à un diélectrique de surface. L'électrode traitée semble donc se comporter comme une structure de type EIS (Electrolyte-Insulator-Semiconductor). L'étude du rapport $C_T^{f(\text{ocp})}/C_{sc}^{(\text{ocp})}$ se révèle être une excellente sonde pour l'étude du taux de couverture du film à la surface de InP. Grâce au couplage avec les analyses XPS, nous avons montré que le film est couvrant pour un $\ll 10^{18}$ » et pour un $\ll 10^{15}$ » lorsque ce rapport est proche de 3. En milieu aqueux, le déplacement du potentiel de bandes plates est maintenu. Ce résultat conforte la stabilité chimique du film et le maintien de la structure de type EIS.

Les résultats obtenus durant ce travail, ont été intégré dans un projet sur la passivation des nanodiodes à base de InP en partenariat avec L'IRDEP (Institut de Recherches et Développement sur l'Energie Photovoltaïque) et le LPN (Laboratoire de Photonique et de Nanostructures) [5]. L'objectif de ce travail est de réussir à passiver les flancs de microdiodes, comme représenté sur la figure 2.

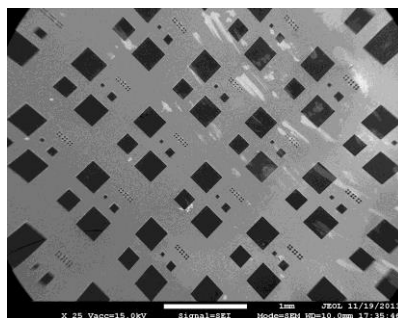


Figure 2 : Réseaux de microdiodes à base de InP traités par voie électrochimique dans l'ammoniac liquide (-55°C) en partenariat avec L'IRDEP (Institut de Recherches et Développement sur l'Energie Photovoltaïque) et le LPN (Laboratoire de Photonique et de Nanostructures).

Les réseaux de microdiodes à base de InP ont été traités dans l'ammoniac liquide par chronopotentiométrie. Les analyses XPS des microdiodes ont révélé la présence d'azote et de phosphore haute énergie (P^{133}), et les valeurs des rapports atomiques caractéristiques de la présence du film de phosphazène ont bien été démontrés avec une couverture totale en surface ($\theta = 1$). Des mesures de luminescence résolue en temps ont été effectuées sur une surface de InP recouverte du film de polyphosphazène. Contrairement à une surface nue (désoxydée), on observe l'absence de recombinaison des paires électrons-trous sur l'interface modifiée. C'est un résultat très encourageant pour l'intégration de cette interface dans des dispositifs solaires à base de InP. Toutefois, des caractérisations supplémentaires sont en cours pour confirmer l'apport du film sur le fonctionnement même des microdiodes.

Les résultats présentés durant ces travaux de thèse, ont tous pour objectif final la détermination et la compréhension du mécanisme de nitruration d'une surface de InP par voie électrochimique. Au vue de la complémentarité des nombreuses approches (différentes techniques électrochimiques, mesures de capacité, analyses de surface, ICP) et la reproductibilité des résultats, l'objectif de ces travaux de recherche a été atteint.

Néanmoins quelques zones d'ombres persistent et nécessitent de nouvelles études pour pouvoir rendre ce procédé de passivation novateur et surtout généralisable à d'autres semiconducteurs et voire même exploitable dans l'industrie, comme en témoigne les premiers résultats sur les microdiodes à base de InP.

À la suite, nous allons énumérer les quelques questions qui n'ont pas pu trouver de réponses durant ces 3 années de thèses. Pour certaines d'entre elles, nous avons essayé de proposer des premières approches permettant d'accéder éventuellement aux réponses.

On peut par exemple s'interroger sur la différence de charge consommée par voltammétrie cyclique sur une « 10^{15} » et sur une « 10^{18} ». En effet, durant la croissance du film par voltammétrie cyclique, nous nous sommes aperçus que pour un domaine de potentiel similaire, la charge de la vague anodique sur un échantillon « 10^{15} » est comprise entre $1,5\text{mC/cm}^2$ et $2,5\text{mC/cm}^2$, alors que celle sur « 10^{18} » se situe entre 5mC/cm^2 et 8mC/cm^2 . En revanche, l'analyse XPS des échantillons après ce traitement révèle une allure des réponses spectrales hautes résolution similaire, et les valeurs des rapports atomiques caractéristiques d'un film couvrant ($\theta = 1$) sont atteintes (I du chapitre 2). Il semble donc que la présence d'un faible champ électrique (ζ_s) à la surface d'un « 10^{15} » influe sur la quantité de charge consommée pour la formation du film. Il est fort probable que le faible ζ_s sur une « 10^{15} » privilégie la formation du film au dépend de l'oxydation de NH_3 en N_2 , alors que la présence d'un fort ζ_s sur « 10^{18} », favorise la concomitance de ces deux réactions.

Comme sur « 10^{18} », une étude de la composition chimique de surface par XPS au cours de l'évolution de la vague anodique sur « 10^{15} » permettrait de suivre le taux de recouvrement en fonction de la charge anodique. De même un suivi de la composition chimique (analyses XPS) de la surface au cours de l'anodisation sur « 10^{15} » par chronopotentiométrie, peut permettre de déterminer avec plus d'exactitude la charge minimale nécessaire pour la formation du film couvrant. En faisant varier la densité de courant imposée, nous pourrions observer l'impact du champ électrique sur la nitruration d'une électrode « 10^{15} ». Ces résultats expérimentaux, aussi bien par voltammétrie cyclique que par chronopotentiométrie seraient confrontés à ceux obtenus sur « 10^{18} ».

Le couplage de ces deux approches expérimentales pourrait permettre de confirmer l'hypothèse énoncée précédemment, à savoir l'impact du champ électrique sur la formation du film de phosphazène.

Les analyses XPS présentés dans le chapitre 3 ont apporté énormément d'informations, tant sur la composition chimique de la surface de InP après anodisation que sur l'évolution de l'environnement chimiques de chaque composante en fonction de la charge anodique. L'analyse de ces spectres nous a permis de proposer un film de type phosphazène recouvrant la surface de InP. Cependant, il est très difficile par cette technique d'envisager la structure du film, à savoir, définir l'agencement des atomes constituant (N et P^{133}) le film par rapport à ceux de la matrice de InP (In et P^{InP}). Une des techniques adaptée serait le LEED

(Low Energy Electron Diffraction). Cette approche permet d'analyser l'arrangement des atomes présents à la surface du substrat et également leur symétrie. Nous pourrions aussi accéder de manière quantitative à l'épaisseur du film de phosphazène formé sur InP par électrochimie. Nous pourrions également effectuer des caractérisations de la surface par RHEED (Reflexion High Energy Electron Diffraction). Cette technique, dont l'énergie des électrons est élevée ($E > 1\text{kV}$), permet de travailler sous incidence rasante et ainsi avoir des informations sur l'organisation spatiale des premiers plans atomiques en surface. Ces techniques de caractérisations permettraient de savoir si la formation du film conduit à une reconstruction de la surface comme le suggère les résultats XPS (voir chap.3).

Grâce à ces informations sur la structure (épaisseur, agencement des atomes, ...), nous aurions plus d'éléments pour mieux définir les caractéristiques diélectriques du film positionnant le semiconducteur en régime d'accumulation. La structure de type EIS résultant de la formation de ce film ouvre un champ d'exploration important aussi bien en solution aqueuse que dans NH_3 *liq.* Par exemple, on peut s'interroger sur la possible réduction des espèces électroactives dans le domaine de potentiel où l'interface est en régime d'accumulation ? Une comparaison des potentiels de réduction avec la surface nue (désoxydée) permettrait d'explorer le transfert de charge sur cette interface modifiée.

Les tests de stabilité chimique, électrochimique et à l'air [6,7] ont révélé le caractère stable et protecteur du film formé après anodisation d'une surface de InP dans l'ammoniac liquide. Nous n'avons pas pu effectuer des tests de stabilité en température, l'objectif de cette étude est de déterminer la température critique déstructurant le film. Le couplage de cette étude avec des techniques de caractérisation telles que le LEED, XPS ou encore RHEED permettraient de déterminer l'influence de la température sur la structure et la composition chimique du film en surface. Les domaines d'applications (transistors, MISFETs, Cellules solaires ...) des semiconducteurs sont en effet, très souvent soumis à des augmentations de température, générant une baisse des performances des semiconducteurs. Cette étude nous permettrait d'étudier l'influence de la température sur les propriétés électriques et optiques de l'interface modifiée InP / film.

Le procédé de nitruration d'une surface de InP par voie électrochimique est très original, car le film passivant formée possède des propriétés très intéressantes, pour l'intégration de ce semiconducteur dans des dispositifs industriels à hautes valeurs ajoutées. Néanmoins, la nitruration en mode électrochimique peut présenter une difficulté reposant sur la prise de contact électrique sur le semiconducteur. Pour contourner cet éventuel obstacle, le groupe EPI a mis au point un procédé de passivation de type polyphosphazène sur InP en

mode « electroless » (Brevet CNRS 2013 [8]). Cette nouvelle voie de nitruration de la surface de InP dans l'ammoniac liquide est remarquable car elle s'effectue sans dispenser un courant et/ou de potentiel à l'interface. Ce nouveau procédé de formation d'un film de type « phosphazène » consiste au trempage d'une électrode de InP dans NH_3 *liq* (-55°C) auquel est additionné du PCl_5 (penta chlorure de phosphore). Les premières analyses XPS des électrodes traitées ont révélé la présence d'azote avec une double structure et l'apparition sur le spectre du phosphore P_{2p} d'un pic haute énergie centrée aux alentours de 133eV. L'étude des rapports atomiques caractéristiques (2 pour N/P^{133} , 1 pour $\text{P}^{133}/\text{P}^{\text{InP}}$, 1,1 pour $\text{In}/\text{P}^{\text{InP}}$, et 1,43 pour $(\text{N}+\text{P}^{133})/(\text{P}^{\text{InP}}+\text{In})$) obtenus par voie electroless sont similaires à ceux décrits par voie électrochimique. Néanmoins les rapports $\text{P}^{133}/\text{P}^{\text{InP}}$ et $(\text{N}+\text{P}^{133})/(\text{P}^{\text{InP}}+\text{In})$ dépendent de deux paramètres essentiels que sont respectivement le temps de trempage et le temps de vieillissement de la solution. En effet, plus la durée du traitement s'allonge plus ces rapports augmentent, traduisant ainsi un épaissement du film à la surface. Cette caractéristique est nouvelle par rapport à la voie électrochimique où l'épaississement du film par voie électrochimique n'est pas observé. Les premières études faites par XPS sur la stabilité à l'air (quelques mois) du film formé par cette voie, ne montre pas de pic haute énergie sur le spectre haute résolution de l'indium, caractéristique d'une oxydation de la surface de InP. Ce résultat met en évidence le caractère protecteur et donc couvrant du film formé. Il donc fort probable que la structure du film formé par cette voie soit proche de celle obtenue par électrochimie. Ces premiers éléments prometteurs pour la valorisation de ce nouveau procédé de nitruration offre la possibilité d'intégrer cette nouvelle voie de nitruration de InP dans le monde industrielle.

Références :

- [1] Gonçalves, A.-M.; Mézailles, N.; Mathieu, C.; Le Floch, P.; Etcheberry, A. *Chem. Mater.* **2010**, 22, 3114–3120.
- [2] Gonçalves, a.-M.; Njel, C.; Mathieu, C.; Aureau, D.; Etcheberry, A. *Thin Solid Films* **2013**, 538, 21–24.
- [3] Hirota, Y. *J. Appl. Phys.* **1982**, 53, 5037.
- [4] Hecht, J.-D.; Frost, F.; Sidorenko, A.; Hirsch, D.; Neumann, H.; Schindler, A.; Krasnikow, S.; Zhang, L.; Chassé, T. *Solid. State. Electron.* **2003**, 47, 413–418.
- [5] Proise, F.; Pardo, F.; Joudrier, A.-L.; Njel, C.; Alvarez, J.; Delamarre, A.; Gonçalves, A.-M.; Lemaître, A.; Bardou, N.; Dupuis, C.; Etcheberry, A.; Guillemoles, J.-F.; Pelouard, J.-L. Freundlich, A.; Guillemoles, J.-F., Eds.; 2014; p. 89811G.
- [6] thèse de doctorat Ali, O. E. L. “étude du comportement chimique et électrochimique de InP recouvert d’un film de phosphazène en milieu aqueux,” Université de Versailles Saint-Quentin, 2012.
- [7] Gonçalves, a.-M.; Njel, C.; Mathieu, C.; Aureau, D.; Etcheberry, a. *Thin Solid Films* **2013**, 538, 21–24.
- [8] “Polyphosphazène electroless sur semiconducteurs III-P”, réf CNRS 03024-01 BFF100427CG Ref : FR2012/051310GC
A. Etcheberry, A-M. Gonçalves, C. Mathieu, J. Vigneron, N. Mézailles, P. Le Floch

Annexes

Annexes

I. Les électrodes semiconductrices.

Les cristaux de InP-p et InP-n sont des monocristaux orientés selon la face (100). Ils sont coupés en petit carré de surface $0,2 \times 0,2 \text{ cm}^2$ environ. Avant l'étude électrochimique proprement dite, la surface de travail est soumise à un polissage mécano-chimique à l'aide d'une solution de brome (2%) dans le méthanol. A la suite de ce polissage mécano-chimique, l'électrode est rincée au méthanol puis séchée sous courant d'azote.

Le dopant utilisé pour InP-p est le zinc dont la concentration N_a dans l'électrode est aux alentours de $3,5 \times 10^{18} \text{ cm}^{-3}$. Dans le cas de InP-n le dopant utilisé est le soufre dont la concentration N_d dans le matériau est de $4,9 \times 10^{18} \text{ cm}^{-3}$.

Le contact ohmique sur la face arrière de l'électrode est obtenu avec un alliage Au-Zn évaporé sous vide puis recuit sous courant d'hydrogène pour éviter toute oxydation.

1) La cellule électrochimique.

La cellule électrochimique (**fig.1**) est composée :

- D'une contre-électrode de platine de grande surface.
- D'une électrode de référence Ag^+/Ag telle que :
 $0 \text{ V (AgO/Ag) = } 0,76 \text{ V/ENH}$
- D'une électrode de travail (InP).
- D'un système de dégazage argon / oxygène.

Les supports d'électrodes, le bulleur ainsi que la cellule électrochimique sont en verre.

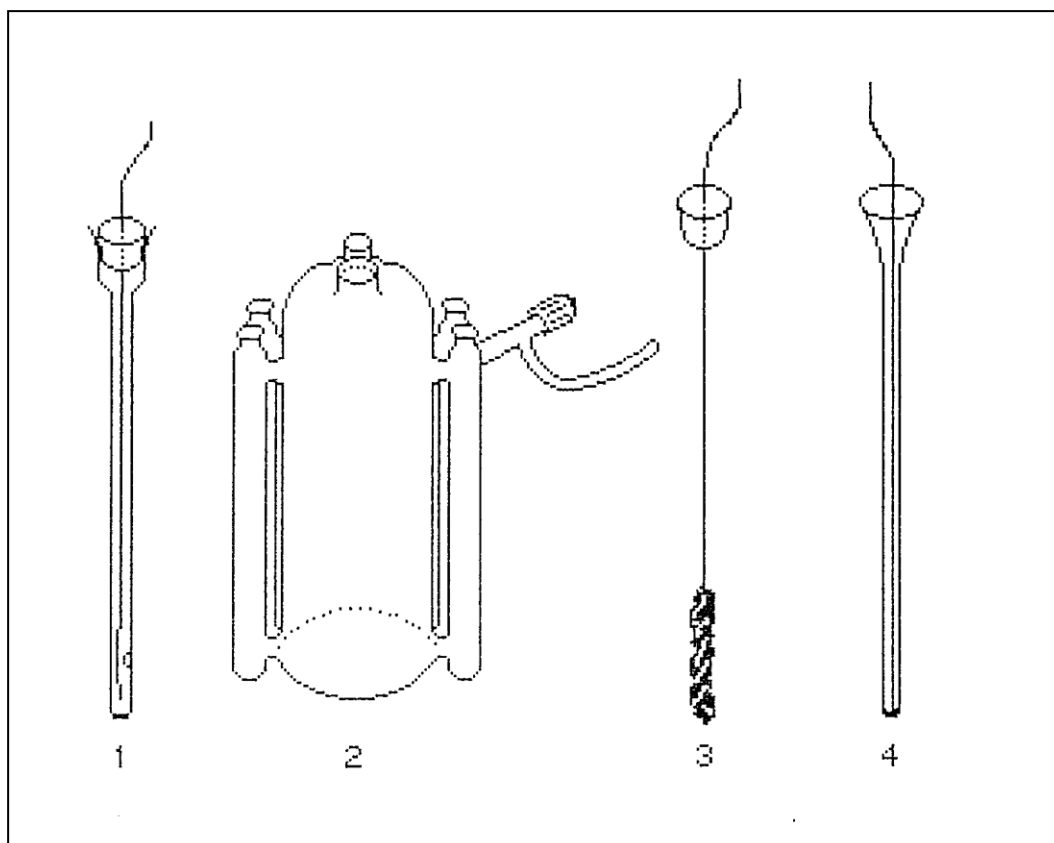


Figure 1 : Ensemble de la cellule électrochimique : 1-: électrode de référence, 2-: cellule électrochimique, 3-: contre électrode en platine, 4-: électrode de travail (SC, Pt, ...).

2) Le « montage ammoniac ».

Sur la figure 2 est représenté le montage permettant de réaliser la condensation de l'ammoniac liquide, sous sa propre tension de vapeur (principe de Watt), à partir d'une source d'ammoniac. La cellule est placée dans un vase Dewar contenant le mélange réfrigérant (carboglance dissoute dans de l'acétone). L'ammoniac de qualité électronique provient de la société Air Liquide. Le volume d'ammoniac liquide contenu dans la cellule électrochimique après condensation de l'ammoniac liquide est de 150 cm^3 environ.

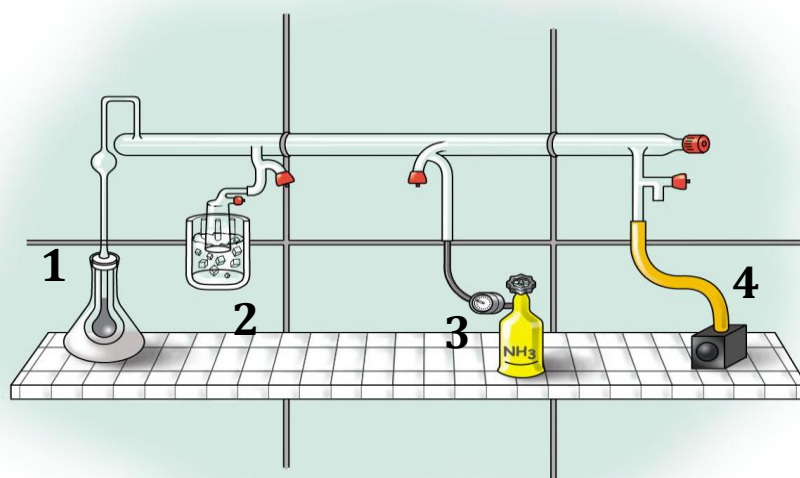


Figure 2 : le « montage ammoniac » de condensation. 1- Colonne de mercure, 2- Vase Dewar contenant la cellule électrochimique qui est plongée dans un mélange d'acétone et de carboglace ($T \sim -80^{\circ}\text{C}$), 3- Bouteille d'ammoniac, 4- Pompe de vide primaire.

II. Appareillages et conditions.

1) Le montage expérimental électrochimique.

La cellule contenant l'ammoniac liquide est maintenue durant les expériences dans un cryostat contenant de l'éthanol et thermostaté à -55°C (**fig. 3**).

L'éclairement du semiconducteur est assuré par une ampoule à filament tungstène de 150W. Une fibre optique permet de guider la lumière jusqu'à la surface du semiconducteur (**fig. 3**). Le flux lumineux issu de la source de lumière est contrôlé à l'aide d'un système de détection à photodiode (Oriel Model 7072).

Les courbes $J = f(E)$ ainsi que les courbes $C = f(E)$ sont obtenues en utilisant un montage à trois électrodes, et d'un potentiostat (Parstat 2273).

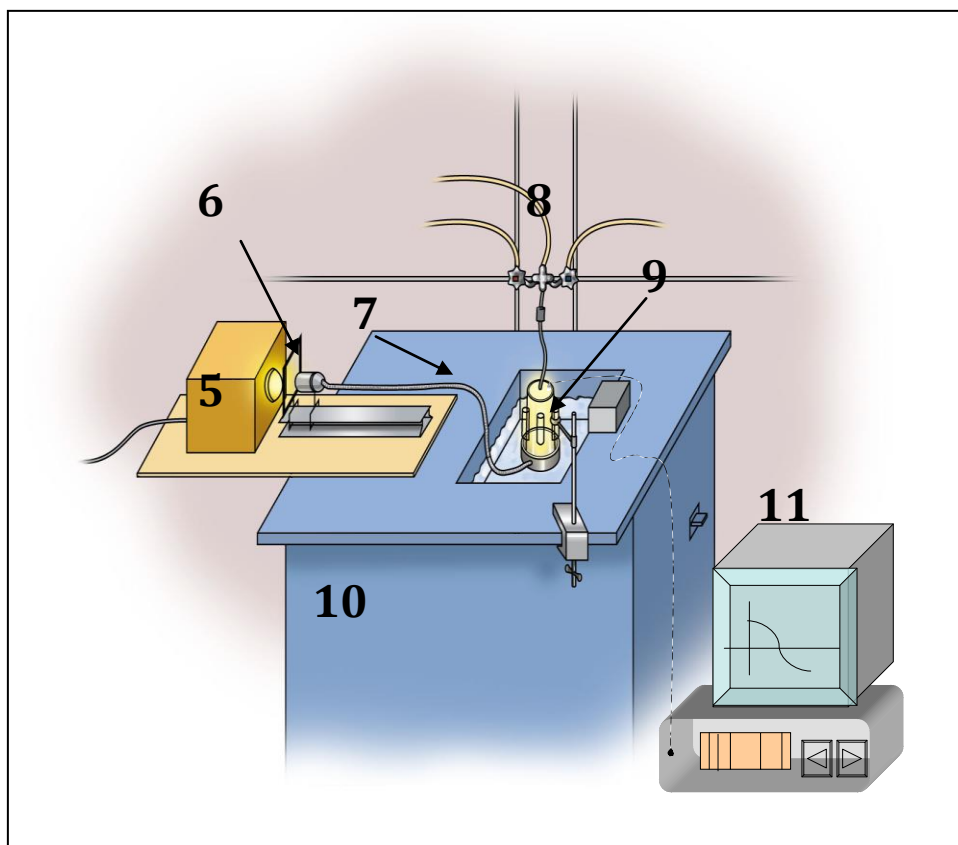


Figure 3 : Le montage expérimental. 5- dispositif d'éclairage, 6- filtre optique, 7- fibre optique, 8- conduits pour argon / oxygène / vide, 9- cellule électrochimique, 10- cryostat, 11- appareillages de mesures électrochimiques.

2) Le sel de fond.

Le sel de fond le plus souvent utilisé lors des manipulations est NH_4Br . Celui-ci nous permet d'assurer aussi bien la conductivité de la solution que l'acidité du milieu. La concentration en sel d'ammonium est toujours de $3 \times 10^{-2} \text{ M}$, ce qui équivaut à un pH en solution de 1,5. Un tel pH acide permet aussi de pouvoir utiliser les protons comme sonde pour l'étude de l'interface semiconducteur/ NH_3 .

3) Le photocourant.

a) Principe :

Si l'on éclaire le Semiconducteur avec une énergie supérieure ou égale à celle de la bande interdite on crée des paires « électron-trou », en particulier des électrons photogénérés dans la bande de conduction (BC) qui étaient absents avant l'éclairement. Sous l'influence du champ électrique présent dans la zone de charge d'espace, ces électrons photogénérés vont migrer vers la surface du semiconducteur où la réduction des espèces électroactives peut s'opérer via la BC. Plus on éclaire le semiconducteur plus la BC "s'enrichit" en électrons photogénérés, plus le courant résultant de la photoréduction des espèces électroactives augmente. Pour s'assurer qu'on travaille bien dans les conditions de photocourant, il faut donc vérifier la linéarité entre le courant obtenu et l'intensité du flux lumineux. Pour faire varier le flux lumineux tout en conservant la même source lumineuse, on intercale entre la cellule électrochimique et la source de lumière des filtres de différentes densités optiques. Ces filtres changent peu la distribution spectrale de la lumière mais atténuent le flux lumineux.

b) Mesures de photocourant :

Les mesures de photocourant sont obtenues par variation de la densité du flux lumineux (ou nombre d'électrons photogénérés), en intercalant entre la source lumineuse et la cellule électrochimique différents filtres neutres qui atténuent l'intensité lumineuse.

Les densités optiques sont données suivant la relation suivante :

$$\log \frac{I_0}{I} = D$$

où I_0 est l'intensité incidente et D la densité optique.

Soit I l'intensité éclairant le semiconducteur

$$I = I_0 \times 10^{-D}$$

Les différentes intensités lumineuses obtenues, sont données dans le tableau 1 suivant :

Densité optique D.	Intensité I.
4,14	$7,32.10^{-5} .I_0$
2,97	$1,08.10^{-3} .I_0$
2,16	$6,96.10^{-3} .I_0$
1,58	$2,64.10^{-2} .I_0$
0,99	$0,1 .I_0$
0,52	$0,32 .I_0$

Tableau 1 : *Relation entre l'intensité lumineuse et les densités optiques.*

4) XPS.

Les analyses XPS sont réalisées avec un **VG 220i XL** et **K-alpha** Des conditions identiques sont utilisées entre les différentes analyses.

L'énergie de passage de l'analyseur est de 20 eV.

La raie excitatrice $K\alpha_{12}$ de l'aluminium est utilisée.

Le monochromateur (sauf s'il est précisé dans l'étude que le travail est fait en « Twin anode »).

Le détecteur d'électrons est perpendiculaire à la surface de l'échantillon.

Résumé

Le phosphore d'indium (InP) est un semiconducteur III-V aux propriétés adaptées aux applications optoélectroniques. Toutefois, son oxydation spontanée à l'air engendre une dégradation de ses propriétés électriques. La passivation de sa surface devient donc une étape clé pour son intégration dans des dispositifs optoélectroniques attractifs. Dans le cadre de ce travail de thèse, nous nous sommes intéressés à l'étude de la passivation de surface de InP par nitruration. Nous avons réalisé de manière reproductible la formation d'un film de type polyphosphazène ($\text{H}_2\text{N-P=NH}$)_n sur InP par voie électrochimique dans l'ammoniac liquide (-55°C). Le suivi de la croissance du film sur InP a été effectué grâce au couplage systématique de mesures électrochimiques ($J = f(E)$, $J = f(t)$, $E = f(t)$ et $C = f(E)$) avec des analyses de composition chimique de surface par XPS (X-ray photoelectron spectroscopy). Chacune de ces techniques apporte des éléments sur la compréhension du mécanisme de nitruration de la surface de InP en solution (anodisation en milieu NH_3 *liq*), nous permettant ainsi de proposer un mécanisme de formation du film de phosphazène de type ECE « Electrochimique-Chimique-Electrochimique ». L'étude par XPS de la stabilité à l'air de la composition chimique de surface de InP traité a révélé le caractère protecteur du film. La valeur élevée de la capacité interfaciale après traitement anodique suggère que l'interface modifiée (de type Electrolyte-Insulator-Semiconductor) est en régime d'accumulation et se comporte comme un « vrai » condensateur.

Abstract

Indium phosphide (InP) is a III-V semiconductor, which represents an ideal candidate for optoelectronic applications. However, its spontaneous oxidation in air leads to the loss of its electrical properties. The surface passivation becomes a key step for its integration in attractive optoelectronic devices. As part of this thesis, we are interested in studying the passivation of the InP surface by nitridation. We reproducibly realized the formation of a polyphosphazene-like ($\text{H}_2\text{N-P=NH}$)_n film on InP by electrochemical treatment in liquid ammonia (-55°C). The monitoring of the film formation was performed using a systematic coupling between electrochemical measurements ($J = f(E)$, $J = f(t)$, $E = f(t)$, and $C = f(E)$) and XPS analysis (X-ray photoelectron spectroscopy) to follow the chemical composition of the surface. These techniques provide some answers about the nitridation mechanism of InP surface by a wet process (anodization in NH_3 *liq*), leading to the formation of the phosphazene film through an ECE mechanism "Electrochemical-Chemical-Electrochemical". The study of the air ageing of the modified surface using XPS analysis revealed the protective nature of the film. The high value of the interfacial capacity after the anodic treatment suggests that the modified interface (Electrolyte-Insulator-Semiconductor-like) is in accumulation state and behaves like a "real" capacitor.

